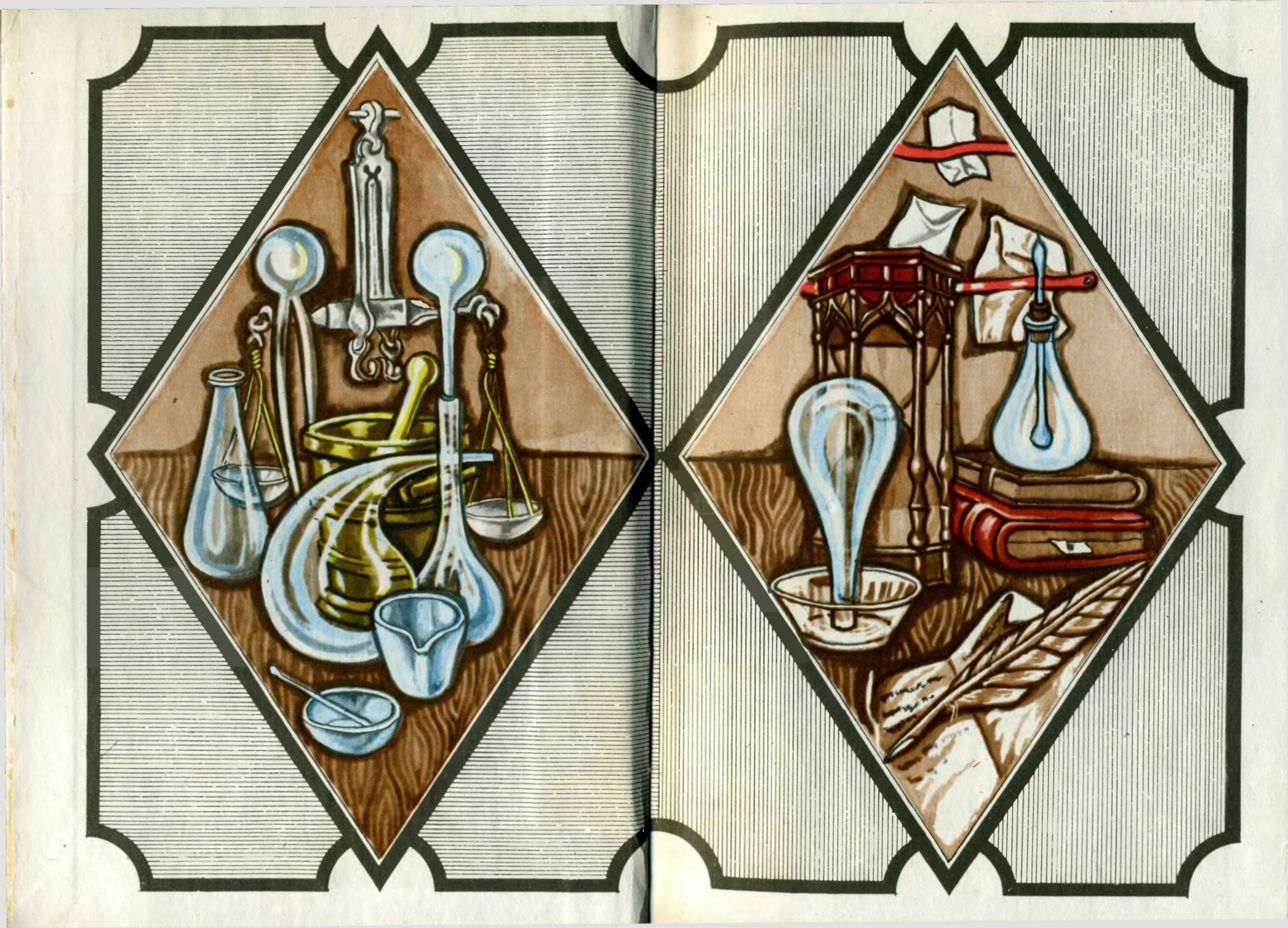
КНИГА ДЛЯ ЧТЕНИЯ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ





КНИГА ДЛЯ ЧТЕНИЯ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЧАСТЬ I

Пособие для учащихся

Рекомендовано
Главным управлением школ
Министерства просвещения СССР

Составитель В. А. КРИЦМАН

ИЗДАНИЕ 2-е,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ, ДОПОЛНЕННОЕ

МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ», 1983

ББК 24.1
К82

Рецензенты: доктор химических наук *Фигуровский Н. А.*, учитель *Лазаренко А. А.*

Крицман В.А.

К82 Книга для чтения по неорганической химии. Ч. I. Пособие для учащихся/Сост. В. А. Крицман. — 2-е изд., перераб.— М.: Просвещение, 1983.— 320 с., ил.

Книга содержит статьи, дополняющие и расширяющие материал по химии, данный в школьном учебнике. Пособие начинается с раздела из истории химии, показана роль М. В. Ломоносова в развитии химии. Много новых сведений получат учащиеся о растворах, галогенах, сере, важнейших классах неорганических соединений, а также о строении вещества с учетом современного состояния науки.

К $\frac{4306021400-183}{103(03)-83}$ инф. письмо—83 ББК 24.1 540

К ЧИТАТЕЛЯМ

«Химия, как и всякая наука, есть в одно время и средство, и цель»[1], — писал Д. И. Менделеев в предисловиях к многочисленным изданиям своих бессмертных «Основ химии». Химия — средство, благодаря которому человек получил возможность не только извлекать из природного сырья металлы, соли, топливо и множество других необходимых материалов, но и создавать новые вещества, которых нет в природе. Назовем только синтетические красители, лекарственные препараты, пластические массы... В наши дни изделия из материалов, созданных химией, окружают нас везде.

Химические знания возникли из запросов практики. Но от умения использовать некоторые природные материалы для жизненных потребностей до создания химии как науки прошло много столетий. За это время было накоплено множество фактов. Но, писал Д. И. Менделеев, «мощь и сила науки — во множестве фактов, цель — в обобщении этого множества... Собрание фактов и гипотез — еще не наука, оно только преддверие ее...»[2].

До середины XVIII в. химия была всего лишь собранием фактов и гипотез. В замечательном «Слове о пользе химии» М. В. Ломоносова (см. с. 87) вы прочтете, какие пути намечал наш великий ученый, чтобы сделать химию точной наукой, и какие требования он предъявлял к химику. Одно из них, состоящее в том, чтобы «совершенное учение химии» было соединено «с глубоким знанием математики», осуществилось лишь совсем недавно.

Из последующих статей книги вы узнаете, как в конце XVIII — начале XIX в. совершилось преобразование химии в точную науку, основанную на числе, мере и весе, как ее теоретической основой стало атомно-молекулярное учение, как были открыты периодический закон Д. И. Менделеева и строение атома.

Вы узнаете многое о том, что не совсем полно освещено в школьном учебнике, познакомитесь с отрывками из произведе-

[1] Менделеев Д. И. Соч. М. — Л., 1954, т. 24, с. 5.
[2] Там же, 1949, т. 15, с. 138.

их использовать до конца, можно навсегда обеспечить человечество и белками, и жирами, и углеводами.

Есть резервы почвенные, агрономические. Цифры показывают, что в технически развитых странах, находящихся отнюдь не в самых лучших природных условиях, с каждого гектара снимают урожай в четыре-пять, а иногда и в десять раз выше, чем в развивающихся странах. Следовательно, не в количестве земли дело. Урожай зависит от обработки почвы, от влаги и от удобрений. Растение выбирает из почвы нужные ему химические элементы, в том числе калий, фосфор, азот, их надо добавлять с удобрениями. В иных случаях бывает нужен кальций, иногда требуется и сера, необходимая составная часть белка. Как видите, речь идет о химических элементах. Без химии тут не обойтись. Химия — это удобрения, химия — это охрана полей: инсектициды — яды против вредных животных; гербициды — яды для уничтожения сорняков. Химия — это физиологически активные вещества, управляющие ростом и развитием растений, ускоряющие созревание, увеличивающие массу плодов. При разумном и повсеместном применении достижений химии и физики можно увеличить мировое производство пищи в пять раз... в пять раз, если не больше...

До сих пор речь шла о растительной пище. Но чтобы сделать ее вкуснее и питательнее, вы будете использовать и животных. Ведь коровы, свиньи, гуси, куры — все это маленькие «заводики», превращающие зеленый корм, зерно или отходы в мясо, жиры, молоко или яйца. И здесь тоже есть свой расчет и свой КПД... И тут для повышения КПД тоже важна химия. Прежде всего, чтобы усваивать пищу как следует, животное должно быть здоровым. Оказалось выгодным добавлять в рацион коровам или цыплятам витамины и антибиотики. Важны химические добавки и к пище здоровых животных. Ведь белки тканей тела, любые белки состоят из аминокислот. Недавно выяснилось, что аминокислоты не равноценны.

Среди них есть такие, которые организм сам для себя приготовить не может, — их называют незаменимыми. В кормах их немного, и организм использует их полностью, остальные усваиваются в определенной пропорции к незаменимым. Излишние заменимые кислоты будут выброшены. Так, при постройке дома ведущий материал — кирпич, а прочие — известка, цемент, краска — расходуются в зависимости от размера кирпичной стены, от расхода кирпича. Лишний цемент все равно пропадет: придется либо везти обратно, либо выбрасывать. Но если изготовить незаменимые аминокислоты (кирпич) химически и добавить это изделие в пищу, тогда и излишки прочих аминокислот пойдут в дело — на построение тканей. Животное будет лучше усваивать пищу, быстрее расти, КПД его повысится.

В общем, если учесть все эти резервы — агротехнические, географические, физиологические, сухопутные, морские, растительные и животные, можно накормить на нашей маленькой планете до 70, а может быть, и до 100 млрд. человек — в десятки раз больше, чем кормится сейчас. На весь XXI в. хватит с лихвой. Но напоминаем еще раз, без физики и химии вам не обойтись.

Из каких материалов готовить? Где их добывать? Вообще материал — наиболее косная, можно сказать, часть производства, самая неподатливая и в силу своей неподатливости определяющая. Недаром историки культуры обозначают эпохи по главному материалу: век каменный, век бронзовый, век железный. С этой точки зрения ваш век будет химическим — эрой синтетических материалов.

Конечно, и металл не уйдет из вашей жизни. Но к монополисту-железу прибавятся, потеснят его жители других клеток менделеевской таблицы, прежде всего алюминий, бериллий, магний, никель, кобальт, хром, титан, ванадий... как бы все элементы не пришлось перечислять. Да и само железо изменит свои свойства. Теоретически уже доказано, что современные металлические изделия могли бы быть раз в десять прочнее. Уменьшают их прочность микроскопические неоднородности — ничтожные трещинки, сдвиги, неправильности, посторонние атомы и вакансии (пустотки, не занятые атомами). В лабораториях уже удалось получить тонкие нити — они называются усами — однородного металла; он действительно раз в десять прочнее стали. От этих усов до монолитных брусков, от брусков до массового производства еще очень далекий путь. Вам предстоит пройти его, чтобы строить ажурные станки с осями-спицами, легчайшие автомашины и самолеты, переносные дома и кружевные мосты, прозрачные на вид.

И даже древний камень, точнее весь класс силикатов переживает сейчас вторую молодость. Все новые свойства и новые возможности открываются у бетона, керамики и стекла. С помощью специальной химической обработки удается создать стекло прочнее обычного в десятки раз. Придавая стеклу мелкокристаллическое, как у металла, строение, можно значительно повысить и его жаростойкость...

В лазерах электрическая энергия превращается в свет. Для сигнализации потери не так уж важны, сигналы можно и усилить. Но работать лучевыми резцами выгодно только при малых потерях. И если вы добьетесь приемлемого КПД, вы сможете передавать энергию не по проводам, а лучами из Якутии, скажем, на Луну или на специальный отражающий спутник, а оттуда — в Москву. Видимо, в космическом вакууме такая передача будет возможна, нет уверенности, что она получится в воздухе. Но для поверхности Земли есть другая заманчивая идея — передача на основе сверхпроводимости. Напоминаем вам, что во многих металлах и сплавах при температурах, близких к абсолютному нулю, совсем нет электрического сопротивления, ток идет без потерь. К сожалению, свойство это исчезает,

когда температура повышается всего лишь на несколько градусов. Магнитное поле — а у всякого тела есть магнитное поле — тоже разрушает сверхпроводимость. Недавно найдены сплавы магнитоупорные и даже более или менее температуроустойчивые. Вот если бы удалось довести температуроустойчивость пусть не до комнатной температуры, а хотя бы до температуры жидкого азота, вы сумели бы передавать мощные токи на любое расстояние и без потерь по самому тоненькому проводу.

Природа многообразна и материалы предлагает всякие: прочные и хрупкие, легкоплавкие и тугоплавкие, проводники, полупроводники и изоляторы, есть прозрачные материалы и цветные, магнитные и немагнитные, растворимые и кислотоупорные, монолитные и волокнистые, горючие и огнеупорные, водовпитывающие и водоотталкивающие, какие угодно. Но техника, предъявляя все новые и новые требования, заказывает материалы все более и более совершенные. Мало ей проводников, требуются сверхпроводники, после легких сплавов нужны сверхлегкие, сверхпрочные, сверхогнеупорные. Нужны все новые и новые физические свойства (физические!), и отвечают им новые и новые химические соединения (химические!), синтетические, рожденные в лабораториях. В идеале, получив от инженеров заказ с перечнем необходимых свойств материала, вы, будущие химики, будете материал проектировать — высчитывать формулу и разрабатывать технологию изготовления. Ученые возлагают большие надежды на синтетику, в особенности на полимеры. Всякие будут у вас полимеры: тверже стали и прозрачнее стекла, со спутанными волокнами, как у нефрита, огнеупорные, кислотоупорные, магнитные, немагнитные.

Будет синтетическая одежда, не только тканая, как сейчас, но и литая, не сшитая, а склеенная по выкройке.

Будут синтетические дома, и стационарные, и перевозные — надувные из эластичной ткани с воздушными камерами между наружным и внутренним слоем.

Будут машины из разных пластиков — нестираемых, негорючих, прозрачных и непрозрачных.

Будут аппараты и инструменты любого химического состава, в соответствии с заданными вами физическими свойствами.

Энергии вам понадобится очень много. Нужна она не только на транспорте. Энергия нужна и в орошении, чтобы качать воду на поля, энергия нужна при осушении болот и морей, нужна для производства удобрений, при добыче металлов и в синтезе полимеров. А для отопления холодных районов нужны океаны теплоты.

Сейчас мировая энергетика опирается на уголь и нефть, в меньшей степени — на гидроэнергию. Но запасы угля и нефти хотя и велики, но не бесконечны. К тому же не все страны так богаты ими, как наша. В будущем, даже не очень отдаленном, вам всерьез придется решать проблему источников энергии.

Конечно, вы захотите использовать так называемый желтый уголь — неиссякаемую энергию солнечных лучей. Подсчитано, что в среднем на квадратный километр земной поверхности Солнце изливает поток мощностью примерно 1 млн. кВт. Цифра приблизительная, поскольку ее заметно изменяют географическое положение местности, время года и дня, состояние атмосферы — ясное небо или облачность. Превращать теплоту и свет в электричество инженеры умеют: созданы термоэлементы и фотоэлементы с КПД, равным 7—10%. Если вы доведете КПД до 30—40% и покроете фотоэлектрической пленкой до 5% суши (одну двадцатую долю), то вы получите энергии в десятки тысяч раз больше, чем производится сейчас во всем мире, в 1000 раз больше, чем нужно для полного избавления человека от тяжелого физического труда.

Второй — перспективный и очень щедрый — источник энергии — подземная теплота. В недрах нашей планеты температура 1000°С и выше. Мы с вами живем как бы на каменной облицовке громадной печи — планеты. Но как добыть из-под облицовки глубинный жар? Ближайшая возможность — использовать естественные трещины, где этот жар выбивается сам собой: гейзеры, теплые подземные воды, горячие пары. Правда, для техники температура их низковата. Может быть, вы сумеете запрячь вулканы — эти естественные отдушины, извергающие реки расплавленного камня?

Однако вулканы встречаются не везде, лишь в отдельных районах планеты, нередко малонаселенных. Подземная же теплота имеется повсюду. Пробурив в любом месте 30-километровую скважину, вы дойдете до готовой естественной котельной: можно ставить паровую турбину или собирать теплоту термоэлементами.

И наконец, третий, самый щедрый из имеющихся у вас в резерве источников — обыкновенная вода. Она состоит из водорода и кислорода, а в водороде на каждые 6800 обычных атомов приходится один атом тяжелого водорода — дейтерия, а 1 г дейтерия, превращаясь в гелий, может дать столько же энергии, сколько дают 10 т угля. Термоядерная энергия, добытая из воды небольшого пруда, равноценна всей современной добыче угля. Однако пока что этот заманчивый клад не дается в руки. Термоядерные реакции протекают при температуре в десятки и сотни миллионов градусов, любая печь превратится в пар от такого нагрева.

Огонь, «испаряющий печку», — нелегкая проблема стоит перед конструкторами-термоядерщиками! Ученые предложили оградить стенки ядерного котла («печь») магнитным полем. «Токамаки», современные ядерные, пока только опытные, не промышленные печи, похожи по форме на баранки. На оси этих баранок вспыхивает плазменный шнур. Он закручен магнитным полем и магнитным же полем удерживается от прикосновения

к стенкам, как бы завернут в магнитное одеяло. Пока что шнур этот живет только малые доли секунды. А для практического использования нужно улучшить процесс в десятки тысяч раз, и тогда термоядерная печь заработает, выдавая потоки энергии.

Конечно, с петлей из огненной плазмы управляться не просто. Уже два десятка лет трудятся физики, стараясь ее приручить. Недавно советские и американские ученые предложили иной подход, на наш взгляд, очень перспективный. Те и другие предлагают зажигать термоядерный огонь не в газе, а в твердом веществе: в замороженном дейтерии или в соединении дейтерия с литием. Задача состоит в том, чтобы эти льдинки вспыхнули атомным огнем раньше, чем испарились бы.

Так или иначе уже можно мечтать о сравнительно близких временах, когда потоки добытого из воды электричества придут в наши дома, на поля и в заводские цехи. Тогда энергии хватит на все: на опреснение и на химический синтез, на подогрев оранжерей и на подогрев почвы.

Для всего этого вам нужна физика и химия: химия для термоэлементов и фотоэлементов, теплотехника для земных глубин; для термоядерных печей — атомная физика, магнетизм, теплотехника, оптика, электротехника...

И еще одна забота вам предстоит, не очень желательная, скучноватая даже, но неизбежная, — забота о своем здоровье. Вам, людям молодым, дело это кажется маловажным, но ничего не поделаешь: с возрастом оно становится все более трудоемким и необходимым. Если вы хотите жить долго, плодотворно и долго работать, не теряя ясности ума, вам придется позаботиться о том, как сохранить себя.

И в этом деле тоже вы не обойдетесь без физики и химии.

Сердце вам надо сохранить прежде всего — этот удивительно отзывчивый орган, так чувствительно реагирующий на каждое волнение. Но ведь по функции своей сердце — это насос, насос, качающий кровь, производящий определенную работу, примерно 70 кДж в сутки. В крови главную роль играет гемоглобин — химическое вещество с активным атомом железа, способным соединяться с кислородом (для снабжения тела), с углекислым газом (для очистки тела), при соединении же с угарным газом CO или цианом $(CN)_2$ гемоглобин выходит из строя.

А желудок и кишечник! Это же химические лаборатории, где происходит расщепление пищи на белки, жиры, углеводы, растворение жиров, разложение белков на аминокислоты. А железы — щитовидная, надпочечная, гипофиз и все другие! Это же фабрика химических катализаторов, ускоряющих реакции в тканях. А нервы — это сигнальная цепь организма, провода, по которым идет электрический ток, своеобразный, не такой, как в лампочке. В нервах ток электрохимический, как в жидких элементах.

А живая клетка! Любая живая клетка любой ткани — это же автоматический химический завод, монтирующий молекулы в соответствии с программой, точно и жестко записанной на двойных спиральных лентах дезоксирибонуклеиновых кислот. Эта программа написана химическим кодом, атомами углерода, кислорода, водорода, азота...

Не хотелось бы только, чтобы вы, упрощая мысль, поняли так, что жизнь сводится к химии и физике. Химические вещества и физические явления — это основа, на которой строится жизнь. Можно сравнить атомы и молекулы с буквами и словами, которыми пишется поэма.

Поэзия не сводится к набору слов, но и понять ее нельзя, не понимая слов. Организм не сводится к набору молекул, но и его нельзя понять, не понимая химии и физики жизни. И воздействовать на него приходится физическими процедурами — закалять солнцем, воздухом и водой. И питать его надо разнообразными веществами. Когда организм приходит в расстойство, т. е. болеет, причина, как правило, химическая: каких-то ферментов не хватает, какие-то в излишке. И болезнетворные микробы тоже воздействуют на нас химически, отравляют своими токсинами. И мы воздействуем на болезни химически. Ведь всякие лекарства: витамины, анатоксины, аспирин, адалин, анальгин, адреналин и прочие таблетки, порошки, капельки, растворы, мази, наполняющие шкафы аптек, — все это вещества химические или воздействующие химически.

Так что без химии и физики не обойтись и здесь.

(«Неведомое на вашу долю», 1974)

КАК ФОРМИРОВАЛИСЬ ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ТЕОРИИ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

А. В. Ахутин

АТОМИСТИЧЕСКИЕ УЧЕНИЯ ДРЕВНОСТИ

Крупнейший физик современности, один из творцов квантовой механики — Э. Шредингер в своей статье, озаглавленной «2400 лет квантовой теории», выражает полное согласие с историком греческой философии Э. Гомперцом, еще в начале века писавшим: «Современное атомистическое учение — всего лишь повторение теории Левкиппа и Демокрита. Из нее оно произошло и есть плоть от плоти ее»[1]. Шредингер утверждает далее, что открытие Макса Планка находится в русле той же древней атомистической традиции[2]. Можно было бы привести здесь много высказываний естествоиспытателей и философов, в которых атомистическая гипотеза признается одной из важнейших в познании мира. На протяжении всей истории науки идея атомизма в той или другой форме возникала, развивалась, подвергалась решительной критике, но каждый раз снова рождалась в умах. Есть некая логическая необходимость, приводящая к мысли о первых, простейших, неделимых «кирпичиках» мироздания, с помощью которых можно было бы мысленно построить, т. е. объяснить, понять все детали и всю архитектуру этого здания. Вот почему опять и опять ученые, историки и философы указывали на Левкиппа, Демокрита, Эпикура, Лукреция как на родоначальников атомистической теории, предшественников Лапласа и Дальтона, Больцмана и Бора, Гейзенберга и Шредингера, о трудах которых вы узнаете из других глав этой книги.

Но мы должны быть осторожны. Это внешнее единообразие научной мысли не должно скрывать от нас глубокого и принципиального различия в том, как мыслители и теоретики разных эпох понимали атом. Ведь даже в современной физике и химии, менее чем за 100 лет, понятие об атомах и элементарных частицах испытало и продолжает испытывать столь решительные изменения, что общим для него осталось, может быть, только название.

Тем более оригинальным и необычным для нас будет то, как понимали атом загадочные мудрецы древней Греции, которые

[1] Шредингер Э. Новые пути в физике. Статьи и речи. М., 1971, с. 107.

[2] См. там же, с. 108.

впервые пришли к мысли о неделимых элементах вещей, не обладая никакими инструментами и приборами, кроме умного глаза и острого ума. Трудно понять ход их мыслей по двум причинам. Мы слишком мало знаем о них самих. Их сочинения не сохранились и известны только в пересказах и цитатах других, более поздних писателей, которые, конечно, не всегда могли правильно понять древнюю и самобытную мысль. А с другой стороны, мы слишком много знаем о мире и о себе, нам трудно представить возможность иного взгляда на мир, чем тот, которому учат в школе.

Поэтому, прежде чем перейти к изложению учений древних атомистов, сделаем два предварительных замечания. Атомистическая теория древнегреческих философов не была случайной и счастливой догадкой гениальных фантазеров. Она была результатом строго логичного и удивительно последовательного рассуждения. Поэтому, чтобы правильно понять основную идею античного атомизма, следует проследить ход мыслей, который приводит к ней, по возможности забыв на время все, что мы знаем об атомах. Эта теория не случайно была создана прежде всего философами. Речь в ней идет не о частных свойствах материи, а о первоначалах природы, об основных понятиях познания и о важнейших принципах жизни. Поэтому не надо удивляться тому, что древний атомист строит весь мир — от процесса рождения самого мира до процесса рождения ребенка, от астрономических явлений до событий общественной и частной жизни — с помощью одних и тех же атомов.

Итак, какой же общий источник и общий ход мыслей, свойственный древнему атомизму вообще, понять стремились античные мыслители? Что они прежде всего видели в природе? Огромное море и разбросанные в нем острова греческого архипелага; земля, плодоносящая и кормящая; земля, омываемая этим морем, орошаемая дождями и размываемая ливнями. Травы, деревья, животные, растущие и живущие на этой земле. Ветры, бури, пожары, облака и тучи, солнце, пылающее днем, и светила ночи, движущиеся по небу. Это природа, очень многообразная, живая. Это мир бесконечного количества форм, запахов, цветов, размеров, мир постоянно движущийся, текучий. В нем непрерывно что-то рождается и растет, что-то вянет и гибнет. Этот мир живет своей самостоятельной, не зависящей от человека жизнью. Человек должен суметь устроить свою жизнь в зависимости от жизни природы: окружающая природа непрерывно изменяется — смена времен года, восходы и заходы солнца, регулярность дождей, засух, ветров, изменение теплоты и влажности воздуха и земли. Он видит природу как множество изменяющегося и движущегося, но каждый раз повторяющегося все снова и снова. Природа, замечает он, — что-то одно. Это единый органический мир, в котором действуют неизменные законы. Каковы эти законы?

Облака и дождь, деревья и звери, люди и камни — все, что сегодня есть, а завтра исчезает, погибает, разрушается, — это еще не та природа, которая вечна и неуничтожима. Что же такое природа? Именно, этот вопрос и был основным для первых древнегреческих философов. Надо было найти единое, неизменное и неуничтожимое в многообразии изменчивого, возникающего и уничтожающегося.

Задача была трудной и едва ли окончательно разрешимой. Действительно, мы ведь вместе с первыми философами наталкиваемся здесь на непреодолимую трудность. Положим, что мы нашли и мысленно увидели эту вечную, неуничтожимую и неизменную природу. Но как же нам теперь перейти к той природе, которую мы все видим и в которой непрерывно происходит рождение и умирание, движение и изменение, т. е. как же нам использовать нашу находку для объяснения видимого многообразия?

Атомизм как раз и был одной из попыток преодолеть эту трудность и решить задачу. Вещь (так думали атомисты), во-первых, не исчезает сразу, а постепенно истирается, расходуется, разлагается; во-вторых, никогда не уничтожается до конца, или, как они выражались, «не разрушается в ничто». В противном случае она должна была бы и возникнуть из ничего, а это немыслимое чудо, непонятное строгому разуму. Так возникает мысль о мельчайших, неуничтожимых телах, составляющих любую вещь, причем вещи могут образовываться из них и снова рассыпаться в атомный прах, а он и есть то неизменное в природе, что скрыто за бесконечными переменами, которые человек непосредственно наблюдает.

Слово «атом» в переводе с древнегреческого языка означает неделимый (по-латыни «индивидуум»). Смысл такого названия можно понять из такого рассуждения древних атомистов. Предположим, что мы делим некое тело пополам и затем еще раз пополам и так далее. Деление можно было бы продолжать до бесконечности. В результате мы должны прийти к точке, не имеющей размеров (к чему-то бестелесному). Это значит, что реальное деление тела приводит в конце концов к мельчайшим и далее уже не делимым (хотя в воображении можно продолжать деление и дальше) элементам, обладающим признаками тела (т. е. к атомам).

Но в чем же для древнегреческого мыслителя заключался основной признак бытия, вещественного, телесного? Ведь тела обладают разными качествами и свойствами — цветом, запахом, вкусом и др. Какой же признак определяет вещь в отличие от других вещей и в отличие от того, что вовсе нельзя признать существующим. Для всей греческой философии таким признаком была форма вещи. Именно благодаря тому, что вещь обладает определенной формой, мы отличаем ее от других вещей, узнаем среди них и говорим о ней, как о чем-то существующем. Дать

понятие о какой-нибудь вещи для древнего грека означало определить ее точный, образцовый, идеально правильный вид. Поэтому реальная сложная форма вещей понималась ими как совокупность простых геометрических форм (треугольников, трапеций, пирамид, конусов, шариков и т. д.), соединенных друг с другом по определенным правилам.

Значит, делаем мы простое заключение, и мельчайшие элементы вещей, коль скоро они составляют телесную сущность вещи, должны быть вместе с тем элементами форм (т. е. простейшими геометрическими формами), из которых можно сложить нужную форму любой вещи. И это очень существенно именно для античного атомизма. Атомы Левкиппа и Демокрита — это прежде всего простейшие телесные геометрические формы. Именно благодаря этому вещи, которые складываются из атомов, хотя и изменчивы, но каждый раз четко оформлены и индивидуальны. Вот как об этом писал известный советский историк В. П. Зубов: «Чертами, отличающими сами атомы друг от друга, являются форма и величина. И форма, и величина эти неизменны: атом не способен претерпевать какие бы то ни было изменения. Из обоих этих отличий главным для Демокрита несомненно являлась форма: она придает каждому атому его индивидуальность, свое «лицо», свой «лик»[1]. Понятие формы по-новому освещает неделимость атома. Как человеческое лицо, которое можно, конечно, мысленно разделить на части, перестает быть чем-либо при его реальном разделении, также неизменна для каждого атома его форма.

Предложенное атомистами решение основной философской задачи сводилось к следующему. Все существующее (многообразное и изменчивое) понимали так, как если бы оно было построено из двух основных составляющих: из неуничтожимых, неразрушимых, неделимых тел — атомов и из противоположного (того, что позволяет атомам двигаться, рассыпаться, перестраиваться, т. е. начала разрушения и уничтожения) — пустот. Абсолютно плотное, твердое, геометрически оформленное (абсолютно непустое) в сочетании с противоположностью (с абсолютно проницаемым, податливым, бесформенным и невещественным — пустотой) способно построить изменчивую вещь, которая и существует, и вместе с тем может быть уничтожена или порождена заново.

Атомы движутся в пустоте не потому, что между ними действуют какие-либо силы (античный атомизм совершенно не пользовался понятием силы), а потому, что место атома в пустоте ничем не определено. Движение атомов принималось часто также просто в качестве третьего начала, необходимого, чтобы

[1] Зубов В. П. Развитие атомистических представлений до начала XIX в. М., 1965, с. 13.

дать атомам возможность сплетаться и рассеиваться, образуя мир подвижных и изменчивых вещей.

Уже из этого предварительного описания мы видим, насколько атомы в представлении древних греков отличны от того, что видела в атомах наука относительно недавних времен и что вкладывает в понятие атома или элементарной частицы наука нашего времени. Для науки XVIII в. атомы — это одинаковые, однородные, точечные массы, движущиеся по законам механики. Современные понятия «химические свойства», «реакционная способность» не могли существовать в системе греческого атомизма. Теория строения или структуры вещества, на которой основывается современная физическая химия, не имеет ничего общего с античным пониманием формы, а представление о «химической связи» навсегда осталось бы непонятным греческому ученому. Итак, атомы — формы, вечно движущиеся в бесконечной пустоте, — это общая основа всего античного атомизма.

Творцами первой атомистической теории в древней Греции считают Левкиппа (начало V в. до н. э.) и Демокрита (около 460 — 370 до н. э.) — уроженца фракийского порта Абдеры. Демокрит развил это учение и распространил на все области знаний. Для многих древнегреческих философов Демокрит был образцом ученого, теоретика, исследователя, который предпочитал бескорыстное искание истины всем жизненным благам. Его жизнь известна нам из многочисленных рассказов и легенд. В одной из этих легенд говорится, что философ ослепил себя, чтобы его мысленное внимание, созерцающее движения невидимых атомов, не отвлекалось обманчивыми видениями внешнего мира. Демокрит очень много путешествовал, приобретал знания по разнообразным предметам, проводил исследования в геометрии, медицине, астрономии и грамматике. Свое сочинение «Малый Диакосмос» он завершил в 420 г. до н. э. Здесь излагались основы атомистического учения в связи с теориями происхождения мира и Земли. Демокрит принял три основных постулата (атомы, пустота и движение) как начала, которые объясняли физические явления. Согласно Демокриту, нельзя уже дальше спрашивать, почему это так, а не иначе. Мы должны принять эти начала, как в геометрии принимаем некоторые недоказуемые аксиомы, чтобы иметь возможность затем выводить из них многочисленные теоремы.

«Начало вселенной — атомы и пустота... — так передает нам учение Демокрита один из поздних греческих писателей. — И ничто не возникает из небытия, не разрушается в небытие. И атомы бесчисленны по разнообразию величин и по множеству; носятся же они во вселенной, кружась в вихре, и таким образом рождается все сложное: огонь, вода, воздух, земля»[1]. Римский

[1] Цит. по кн.: Материалисты древней Греции. Собрание текстов Гераклита, Демокрита и Эпикура. М., 1955, с. 62.

писатель Цицерон рассказывает, что демокритовы атомы, т. е. «неделимые вследствие твердости тела, носятся в бесконечном пустом пространстве, в котором вовсе нет ни верха, ни низа, ни середины, ни конца, ни края, причем атомы в пустом пространстве носятся таким образом, что вследствие столкновений они сцепляются между собой, из чего возникает все то, что есть и что ощущается. Это движение атомов должно мыслить не имеющим начала, но существующим вечно»[1].

Это учение должно быть в конечном счете дать схему, с помощью которой легко объяснять все, что происходит в мире. Но для этого следовало исключить из движения атомов всякую неопределенность и случайность. Иначе нельзя будет вывести (объяснить) то или иное явление из движений атомов. Демокрит считал, что хотя движение атомов хаотично, однако в этом хаосе есть только одна причина изменения движения атома — столкновение его с другим атомом. И если бы можно было проследить путь атома и знать все движения, которые получаются в результате таких столкновений, тогда легко предсказать все, что произойдет в мире. Поэтому в мире не может быть ничего случайного, и мы можем проследить необходимую обусловленность любого самого «невероятного» происшествия. Так, «когда некий житель города Абдеры погиб от того, что пролетавший в это время орел уронил ему на голову черепаху, Демокрит отрицал случайность этого события. Он говорил, что было необходимым именно в этот момент выйти из дома обреченному человеку, именно в такую-то минуту орлу почувствовать голод и отправиться за добычей, было необходимо, далее, что солнце, клонящееся к закату, осветило лысину прохожего и отблеск ее попал в глаза пролетавшему орлу, который принял лысину за камень и бросил черепаху, чтобы разбить ее панцирь»[2].

Эта система объясняла любое событие, которое могло произойти в мире. Поэтому Демокрит говорит, что он «предпочел бы найти одно причинное объяснение, нежели приобрести себе персидский престол»[3]. Слепой рок, не преследующий никаких своих целей, но и не знающий ничего о человеческих целях, управляет миром. Именно это всегда и смущало позднейших мыслителей, и мы увидим дальше, как обходят этот вывод другие атомисты.

Подобно тому как видимые случайности есть результат и проявление невидимой необходимости, многообразие чувственных впечатлений может быть, согласно Демокриту, объяснено на основе учения о сочетании атомов. Дело в том, что атом сам по себе не тепел и не холоден, он бесцветен и безвкусен. Вкус, запах, звук зависят от формы и расположения атомов. Они

[1] Цит. по кн.: Материалисты древней Греции. — Собрание текстов Гераклита, Демокрита и Эпикура. М., 1955, с. 768.
[2] Там же, с. 68.
[3] Там же, с. 70.

являются результатом взаимодействия атомов, исходящих из вещи, и атомов человеческого тела. Ученик Аристотеля Теофраст рассказывает: «Демокрит, приписывая форму каждому вкусу, считает сладкий вкус круглым и имеющим большую величину, кислый же — имеющим большую форму, шероховатым, многоугольным и не круглым. Острый вкус — соответственно его названию — острый по форме составляющих его атомов, угловатый, согнутый, узкий и некруглый. Едкий вкус — круглый, тонкий, угловатый и кривой. Соленый вкус — угловатый, большой, согнутый и равнобедренный. Горький же — круглый, гладкий, имеющий кривизну, малый по величине. Жирный же — узкий, круглый и малый»[1].

Именно особенности формы атомов в различных сочетаниях приводят к многообразию качеств. Маленькие, круглые, легкоподвижные атомы огня всюду проникают, все разделяют, разрывают (и тем самым причиняют жгучую боль человеческому телу). Большие, тяжелые и угловатые атомы земли малоподвижны, плотны и легко слипаются в один комок. Атомы вообще могут быть кривыми, якореобразными, крючковатыми, вогнутыми, выпуклыми и т. д.

«Помимо своей формы, атомы, согласно Демокриту, различаются еще положением, или поворотом, как например, буквы Е и Ш (буква Ш получается из Е поворотом на 90°), и порядком или взаиморасположением, как, например, АВ и ВА»[2]. Фигура, положение и порядок — три основных источника разнообразной формы предметов, которые могут получаться при сочетании атомов в сложные структуры реальных тел. Сравнение атомов с буквами, а образования множества реальных тел из атомов со слаганием слов и текстов (например, трагедия или комедия) из небольшого числа неделимых букв — это очень точное, глубокое и понятное сравнение; оно часто приводится атомистами для пояснения их основной идеи. Лучше всего говорит об этом в своей поэме «О природе вещей» римский атомист Лукреций:

Так и в наших стихах, постоянно, как можешь заметить,
Множество слов состоит из множества букв однородных,
Но и стихи, и слова, как ты непременно признаешь,
Разнятся между собой и по смыслу, и также по звуку.
Видишь, как буквы сильны лишь одним изменением порядка.
Что же до первоначал, то они еще больше имеют
Средств, чтоб из них возникали различные вещи[3].

Так с помощью атомов-букв Демокрит пытается читать книгу природы. Если атомов много и они расположены плотно, возникает тяжелое и плотное тело; редко расположенные атомы

[1] Маковельский А. О. Древнегреческие атомисты. Баку, 1946, с. 287.
[2] Цит. по кн.: Материалисты древней Греции. М., 1955, с. 55.
[3] Лукреций. О природе вещей. М., 1946, т. I, с. 53.

создают легкое и мягкое тело. Разряжение атомов воспринимается как потепление, наоборот, сгущение — как охлаждение.

Демокрит принимает четыре основных простых цвета: белый, черный, красный и зеленый, сочетанием которых можно получить любой другой цвет и оттенок. Поскольку каждому простому цвету соответствуют однородные атомы, анализ цветового состава тела мог бы быть использован как способ анализа атомистического состава тела — наподобие нашего спектрального анализа.

Однажды образовавшиеся тела, например Солнце, Луна, Земля, могут существовать довольно долгое время и действовать друг на друга. Так, от сочетания солнечной теплоты, земной влаги и ила началось, если верить Демокриту, брожение и гниение, в результате которого образовались первые растения, а затем также и живые организмы.

Имеется несколько свидетельств, говорящих о том, что Демокрит думал объяснить с помощью атомистической гипотезы не только жизнь, но также и душу, и ум, и даже самих богов, которые мыслились им как наиболее общие, наиболее стойкие и наиболее прекрасные скопления атомов.

Так возникает первая картина мира на основе атомистического учения, картина вечно подвижной узорчатой ткани событий и явлений, складывающейся и причудливо изменяющейся в бесконечном кружении, сплетении, сочетании и разъединении абсолютно твердых и неизменных, геометрически правильных телец. Картина, напоминающая бесконечные узоры снежинок, мелькание пылинок в солнечном луче, как об этом рассказывает Лукреций:

Вот посмотри: всякий раз, когда солнечный луч проникает
В наши жилища и мрак прорезает своими лучами,
Множество маленьких тел в пустоте, ты увидишь, мелькая
Мечутся взад и вперед в лучистом сиянии света;
Будто бы в вечной борьбе они бьются в сражениях и битвах,
В схватки бросаются вдруг по отрядам, не зная покоя
Или сходясь, или врозь беспрерывно опять разлетаясь.
Можешь из этого ты уяснить себе, как неустанно
Первоначала вещей в пустоте необъятной мятутся.
Так о великих вещах помогают составить понятье
Малые вещи, пути намечая для их постиженья[1].

Впрочем, это уже нечто большее, чем только поэтический образ. Эта картина по своему физическому механизму представляет собой, как мы знаем, картину броуновского движения, и с помощью очень похожего опыта доказывали реальность атомов в XIX в. Поразительно, что сущность опыта была ясна уже Лукрецию:

Знай же: идет от начала всеобщее это блужденье,
Первоначала вещей сначала движутся сами,

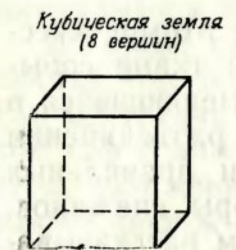
[1] Лукреций. О природе вещей. М., 1946, т. 1, с. 79—81.

Следом за ними тела из мельчайшего их сочетанья.
Близкие, как бы сказать, по силам и началам первичным,
Скрыто от них получая толчки, начинают стремиться,
Сами к движенью затем понуждая тела покрупнее,
Так, исходя от начал, движение мало-помалу
Наших касается чувств и становится видимым также
Нам и в пылинках оно, что движутся в солнечном свете,
Хоть незаметны толчки, от которых оно происходит [1]

Хотя у самого Демокрита мы не находим такого понимания, однако картину движения пылинок в солнечном луче он также приводит.

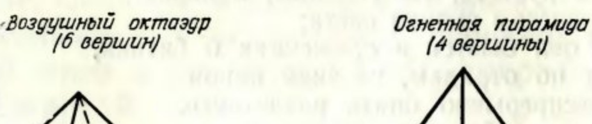
Вы помните, что для Демокрита очень важен один момент в понимании атома, а именно: атом есть тельце с идеальной геометрической формой. Этот момент сближает учение Демокрита с философией величайшего мыслителя классической античности Платона. Есть даже свидетельство, что Демокрит прямо называл свои атомы «идеями», а понятие «идеи» — основное во всей философии Платона (разумеется, ни в коем случае нельзя подставлять наше понимание идеи на место платоновского). Греческое слово «идея» или во многом совпадающее с ним «эйдос» в переводе на русский язык означает не что иное, как «вид», «форма», «образ», или, точнее, «образец». Идея, по Платону, — это идеальный, образцовый вид предмета, исполненный математически точного совершенства, это то, что мы можем видеть, хотя и в воображении, и что мы можем мыслить только как вид, форму.

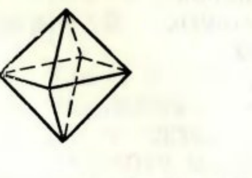
Кубическая земля (8 вершин)



Водяной икосаэдр (12 вершин)









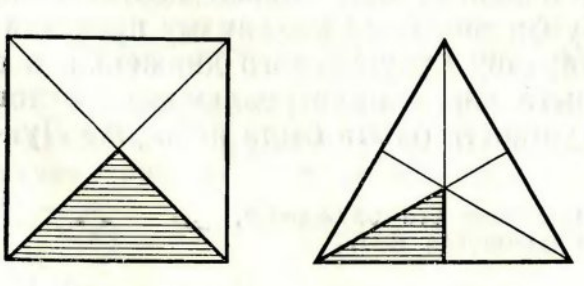
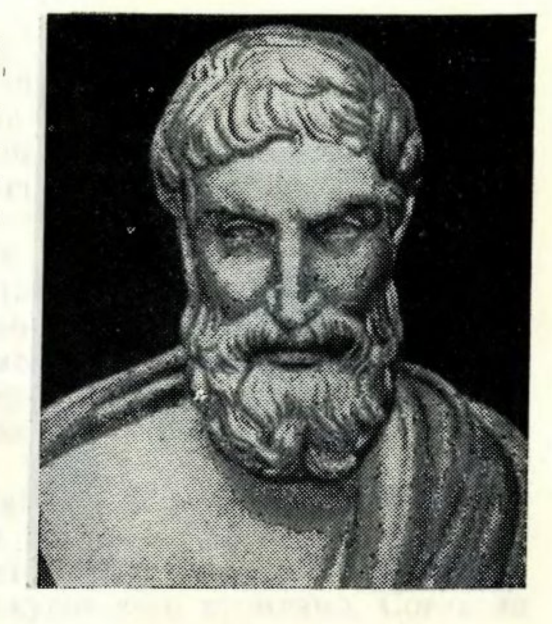


Рис. 1. Вид платоновских атомов.

В одном из самых трудных для понимания, но и самых знаменитых своих произведений — в диалоге-докладе «Тимей» — Платон развивает своеобразное атомистическое учение. Наиболее существенное отличие от Демокрита состоит в том, что в качестве первоатомов Платон принимает не объемные тела,

[1] Лукреций. О природе вещей. М., 1946, т. I, с. 79—81.

как у Демокрита, а плоскости — треугольники. Существуют, согласно Платону, два вида элементарных треугольников: прямоугольный равнобедренный и прямоугольный с катетом, равным половине гипотенузы (рис. 1). Четыре равнобедренных треугольника, сложенные в квадрат, дают как бы сложный атом. Из квадратов, как из граней, можно сложить куб, мельчайшую частицу первой основной стихии — Земли. Шесть других прямоугольников, сложенных в равносторонний треугольник, образуют грань, из которой можно построить три правильных многогранника: тетраэдр (4 грани), октаэдр (8 граней) и икосаэдр (20 граней), которые соответственно являются мельчайшими элементами трех других основных стихий — огня, воздуха и воды[1].

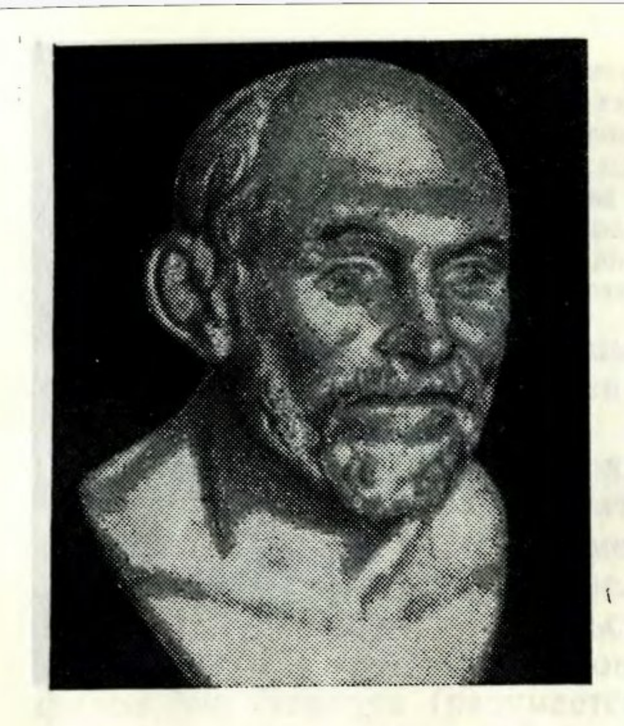


Эпикур (341—270 гг. до н. э.)

Из этого очень легко получить количественные соотношения превращений одной стихии в другую. Более того, Платон устанавливает даже нечто подобное современным законам физико-химического равновесия (равновесия, которое при данных условиях устанавливается, например, между паром и водой). Он утверждает, что огонь будет превращаться в другие стихии, когда небольшое его количество находится в подавляющем количестве воздуха или воды. Если же огня много, то его острые тетраэдрические частицы разрушают и дробят кругловатые икосаэдры воды или октаэдры воздуха и из образовавшихся элементарных треугольников образуются по преимуществу пирамидки огня.

Разные виды «огня» (пламя, свет, тление), «воды» (все текучее и плавкое) и «воздуха» Платон объясняет разной величиной элементарных треугольников и соответственно разной величиной сложных атомов, из которых состоит та или иная

[1] Платон принимает здесь традиционное учение античной натурфилософии о первостихиях, т. е. о первовеществах, из которых посредством сгущения или разрежения, охлаждения или нагревания образуются все другие вещества. Первые философы принимали какую-либо одну стихию: Фалес — воду, Анаксимен — воздух, Гераклит — огонь. Философ начала V в. до н. э. — Эмпедокл учил, что есть четыре первовещества — стихии: вода, воздух, огонь и земля. Они являются носителями четырех основных качеств влажности, сухости, теплоты и холода. В «Тимее» Платон приписывает стихии особое атомистическое строение, в чем он, безусловно, совершенно оригинален.



Демокрит (460—370 гг. до н. э.).

стихия. Важно при этом еще учитывать и помнить, что все эти, по существу, геометрические построения у Платона связаны строжайшими числовыми соотношениями и пропорциями. В этом оказывается глубокая связь атомистического учения с древнейшим учением античной мысли, основателем которого считают Пифагора и которое состоит в том, что весь мир управляется числом и состоит из геометрических элементов.

Почти через сто лет после Демокрита атомистика возрождается (как бы заново) в трудах крупнейшего древнегреческого философа Эпикура (341—270 гг. до н. э.). Центр внимания философской мысли решительно перемещается к этому времени из области исследования природы в область этики, психологии, человеческой жизни. И это существенно сказывается на содержании даже физических теорий. Древнегреческие мыслители вообще не так сильно разделяли физические и этические учения, как это делаем мы. Но если для ранних мыслителей учение о природе было главным, то для философии поздней античности вопросы человеческого существования становятся ведущими. Если мы не учтем это обстоятельство, мы не сможем понять изменений, которые внес Эпикур в первоначальный атомизм Демокрита.

Главное, что не по душе Эпикуру в демокритовском учении,— это слепая и бессмысленная необходимость, которая должна подавлять и порабощать человеческую волю. «Кто может быть выше человека,— спрашивает Эпикур в письме к Менекею,— смеющегося над судьбой, которую некоторые вводят как владычицу всего?» Напротив, возражает Эпикур, хотя нечто и происходит в силу необходимости, но другое — случайно, а кое-что зависит от нас. По его мнению, «лучше было бы следовать мифу о богах, чем быть рабом судьбы физиков (естествоиспытателей)»[1].

В противоположность Демокриту, который считал, что имеется бесконечное разнообразие в формах атомов, Эпикур полагает, что «в каждой форме подобные атомы безграничны по числу, а различие форм в них не совсем безгранично, но только необъятно»[1]. То разнообразие в движениях, которое Демокрит приписывает различию форм, Эпикур относит к другому качеству атомов — весу (массе), и только со времени Эпикура вес[2], который, как вы знаете, имеет решающее значение в современном атомном учении, стал неотъемлемой характеристикой атомов. «Атомы,— пишет он в письме к Геродоту,— не обладают никакими свойствами предметов, доступных чувственному восприятию, кроме формы, веса (массы) и размера и всех тех свойств, которые по необходимости соединены с формой»[3]. Кроме того, в отличие от Демокрита, который, по-видимому, допускал любые размеры атомов, Эпикур считает, что атомы имеют малые размеры, поскольку не может существовать видимый атом.

В результате таких изменений, внесенных Эпикуром в атомистическое учение, изменяется и важнейшая часть атомистической теории — учение о движении, что, пожалуй, и составляет самое главное новшество эпикуровского атомизма. Согласно Эпикуру, возможны три рода движений атомов, в противоположность утверждению Демокрита об абсолютно хаотическом движении в силу одних только столкновений. Помимо столкновений, которые, по Эпикуру, являются причиной движений атомов вбок и вверх, существует общее движение атомов вниз по параллельным линиям под действием собственного веса (массы). Это движение в пустоте происходит с равной скоростью («движение с быстротою мысли»)[4]. Однако эти два рода движения друг с другом прямо не связаны. Действительно, откуда возникнут столкновения атомов, если все они движутся по параллельным линиям? Несколько свидетельств современников и комментаторов Эпикура говорят о том, что он принимал еще и третий род движений — самопроизвольное отклонение атома от прямолинейного движения, в силу чего и возникает возможность столкновения с соседними атомами. Об этом рассказывает нам Цицерон: «Эпикур придумал, как избежать сквозной необходимости (от Демокрита, стало быть, это ускользнуло): он утверждает, будто атом, несущийся по прямой линии вниз вследствие своего веса и тяжести, немного отклоняется от прямой. Только при допущении отклонения атомов можно, по его словам, спасти свободу воли». Последователь Эпикура — Диоген из Эноанды пишет: «Если же кто-нибудь воспользуется учением Демокрита и станет утверждать, что у ато-

[1] Цит. по кн.: Материалисты древней Греции. М., 1955, с. 212.

[1] Цит. по кн.: Материалисты древней Греции. М., 1955, с. 183.

[2] В этой статье, как и в некоторых других статьях настоящего сборника, употребляются принятые в описываемое время термины «атомный вес», «молекулярный вес», «грамм-молекула» и т. д., которые близки по смыслу применяемым в настоящее время выражениям «атомная масса», «молекулярная масса», «моль». Это сделано для того, чтобы, не осовременив историю, показать становление основных теорий и законов современной химии.

[3] Цит. по кн.: Материалисты древней Греции. М., 1955, с. 186.

[4] Там же, с. 189.

мов нет никакого свободного движения и это движение происходит вследствие столкновения атомов друг с другом, почему и получается впечатление, что все движется по необходимости, то мы скажем ему: разве ты не знаешь, кто бы ты ни был, открывал Демокрит, но обнаружил Эпикур, — именно — отклонение, как он это доказал, исходя из явлений?»[1].

Древнегреческий атомизм всегда производил на философов и ученых неизменно сильное впечатление (положительное или отрицательное). Однако большей частью он был известен не столько благодаря разбросанным там и сям отрывкам и фрагментам греческих философов, сколько благодаря великолепному произведению римского поэта и ученого Тита Лукреция Кара, жившего в середине 1 в. до н. э. Основываясь главным образом на учении Эпикура, Лукреций подробно и достаточно глубоко изложил в шести книгах своей поэмы «О природе вещей» учение о мире и человеке, последовательно выводя все из свойств атомов и их движений.

Лукреций очень удачно использует старинный образ, связываемый с атомом, образ семечка, семени, из которого вырастает растение, животное и (значит) любая природная вещь. Сумма атомов — это полный набор неуничтожаемых семян всех вещей:

Из ничего, словом, должно признать, ничего не родится,
Ибо все вещи должны иметь семена, из которых
Выйти могли бы они и пробиться на воздух прозрачный.

Лукреций полностью принимает учение Эпикура о произвольном отклонении атомов. Исходная потребность Эпикура обосновать возможность самовольного поступка выражена Лукрецием со всей ясностью. Если бы все определялось только непрерывной цепочкой причин и следствий (спрашивает он):

Как и откуда, скажи, появилась свободная воля,
Что позволяет идти, куда каждого манит желанье,
И допускает менять направленье не в месте известном
И не в положенный срок, а согласно ума побужденью?
Чтоб ум не по внутренней только
Необходимости все совершал и чтоб вынужден не был
Только сносить и терпеть и перед ней побежденный склониться,
Легкое служит к тому первичных начал отклоненье,
И не в положенный срок и на месте, дотоль неизвестном[2].

Любопытно заметить, что из телесных признаков для Лукреция оказывается наиболее существенным непроницаемость, плотность, ощутимость (осязаемость):

...То, что является признаком тела,
Противодействовать и не пускать...[3].

---

[1] Лукреций. О природе вещей. М., 1946, т. II, с. 126—127.
[2] Лукреций. О природе вещей. М., 1946, т. I, с. 87—89.
[3] Там же, с. 27.

Признак формы, структуры, важнейший признак тела в древнем атомизме отходит здесь на второй план. Атом неделим не потому, что он есть элементарная форма, а потому, что он прост, абсолютно плотен и абсолютно тверд, — ведь в нем, по определению, нет пустот (вся пустота как бы выделена наружу, в окружение атома), т. е. нет щелей и трещин, по которым его можно было бы расщепить.

Надо очень хорошо понимать, что пустота для Лукреция и для античных атомистов вообще — это не просто пространство, не пустое вместилище для частиц материи. Пустота и атом не могут существовать друг без друга так же, как, например, северный и южный полюса в магните. Без пустоты, разделяющей атомы, не могло бы возникнуть никакое реально наблюдаемое тело, без вечных и неуничтожимых атомов все тела давным-давно бы распались и растаяли в пустоте.

Видимый мир во всем постоянстве его естественной жизни представляется Лукрецию стихийным образованием. Мир стал таким в результате длительного процесса эволюции и приобрел относительно устойчивые формы.

От бесконечных времен постоянным толчкам подвергаясь,
Всякие виды пройдя сочетаний и разных движений,
В расположенья они, наконец, попадают, из коих
Вся совокупность вещей получилась в теперешнем виде
И, приведенная раз в состояние нужных движений,
Много бесчисленных лет сохраняется так...[1]

Так как Лукреций считал, что разнообразие форм атомов небезгранично, они должны слагаться в некоторое определенное число вещей и процессов. Поэтому космическая туча атомов каждый раз вновь и вновь повторяет одни и те же формы, полный набор которых исчерпывает все, что может произойти в мире. Сами по себе атомы обладают только абсолютной плотностью, весом (массой) и фигурой, но для человеческого глаза, слуха, вкуса, осязания и обоняния их разнообразные сочетания (т. е. различные части и формы этой космической тучи) производят впечатления желтого и теплого солнца, блестящих звезд, зеленой и пахучей листвы деревьев, их стволов и корней, пожирающих друг друга животных и мирно пасущихся стад, черной и плотной земли. В ней скрыты почти все виды атомов-семян, потому что она все порождает и кормит, короче говоря, весь цветной и звучащий, пахнущий и осязаемый, обладающий сладостью и горечью мир.

И никогда не была материи масса плотнее
Сжатой, ни больших в себе не имела она промежутков,
Ибо ничто не приходит в нее и ничто не уходит
А потому и теперь пребывают все в том же движеньи
Вечно зачатков тела, в каковом пребывали и раньше,
Тем же порядком и впредь продолжать они двигаться будут

---

[1] Лукреций. О природе вещей. М., 1946, т. I, с. 85.

То, что доселе всегда рождалось, то будет рождаться
В тех же условиях, и жить, и расти постоянно, и крепнуть
Столько, сколько кому суждено по законам природы.
Силе нельзя никакой нарушить вещей совокупность,
Ибо и нет ничего, куда из вселенной могла бы
Скрыться материи часть и откуда внезапно вломиться
Новая сила могла бы во вселенную, сделать иною
Всю природу вещей и расстроить порядок движений...[1]

В. П. Визгин

ПОЗНАНИЕ ПРИРОДЫ ВЕЩЕСТВ И ФОРМИРОВАНИЕ ПРЕДМЕТА ХИМИИ

Легенда приписывает изречение «познай самого себя» оракулу греческого храма в Дельфах[2]. Этот завет самопознания, ясно осознанный в древней Греции, колыбели современной науки и европейской культуры, отвечает, по-видимому, самому глубокому устремлению человека. Осваивая природу, овладевая ее стихиями, человек тем самым проникает и в свой собственный мир, раскрывая в качестве содержания своей творческой личности богатства познаваемого им внешнего мира. Этот процесс совершается и в химии начиная с момента ее зарождения.

Человек древних цивилизаций постепенно учился ориентироваться в мире, преобразуя его в практической деятельности. Потребности существования и развития общественных систем, реализуемые в формах производственной деятельности, привели к тому, что человек выделил в нерасчлененном многообразии окружающей его природы различные типы предметов и процессов. Эта рациональная организация и преобразование мира в ремеслах и земледелии, в торговле и искусстве привели человека к формированию предпосылок для его химической деятельности. Предмет этой деятельности возникал, развивался и осознавался постепенно в ходе научного, технического и общественного развития. Исходный материал химических исследований, который сегодня нам дан непосредственно в виде различных реактивов, был подготовлен долгим и сложным путем исторического развития.

В те далекие годы, когда строился храм в Дельфах с его знаменитым пророческим девизом, человечество еще немного знало о веществах и их свойствах. Кажется, что греческому уму была ближе практика не химических ремесел, таких, как изготовление красок, масел, различных парфюмерных веществ и т. п., а практика строителя и скульптора, врача и морехода. Однако в состав этой практики — обработка и преобразование тел и их свойств — включалась и химическая сторона деятельности. Осознание ее и привело к возникновению первых представлений о химических процессах. Развитие основ химического знания осуществлялось в рамках философского учения о природе (натурфилософия).

Усилия греческих философов прежде всего были сосредоточены на проблеме движения. Формирование понятия о движении, раскрытие его противоречий, разработка классификации различных видов движений, попытка решения вопроса об источнике движения — вот те основные пути и научные достижения греческой мысли, имевшие огромное значение для всего последующего развития наук. Разработка проблемы движения привела к оформлению таких принципиальных идей, как идея элемента и идея атома, ставших фундаментом для развития на их основе научной химии. Заимствовав мифологическое представление о возникновении вещей у своих донаучных предшественников, греческие мыслители подвергли его коренному переосмыслению, основной идеей которого и явилась идея элемента. «Элемент» (по гречески στοιχεῖον — «стохейон») означает «начало построения», «выстроенность в ряд». У Платона слово «стохейон» употребляется как синоним слова «грамма», т. е. «буква». Начиная с Аристотеля, ученика Платона, это слово означает материальные первоначала природы: воду, воздух, огонь и землю, лежащие в основе всего многообразия вещей. Однако у Аристотеля это слово продолжает сохранять более широкий смысл, благодаря чему проблемы античной химии настолько тесно переплетаются с проблемами физики и философии, что их просто невозможно рассматривать порознь.

Для всех представлений об элементах у древнегреческих ученых характерно соединение представления о мире в целом с рассмотрением внутреннего строения веществ. Так, например, у Анаксимена один и тот же механизм сжатия и расширения воздуха объясняет и образование обычных вещей и тел (вода, огонь, земля и т. д.), и метеорологические явления (град, снег, облака и т. п.).

Значительный вклад в развитие представлений об элементах внес другой древнегреческий философ — Эмпедокл (490—430 гг. до н. э.). У него впервые элементы рассматриваются как совершенно неизменные «корни всех вещей». Они вечны, не могут переходить друг в друга и совершенно неизменны во всех отношениях. Другой важной особенностью учения Эмпедокла является то, что число элементов, из которых состоят все окружающие человека тела, строго ограничено — их четыре: огонь, воздух (Эмпедокл называл его эфиром), вода и земля. И, наконец, самой близкой к современной науке следует считать мысль Эмпедокла о строгих количественных отношениях, в которых смешиваются элементы, образуя материальные тела. Так, например, в состав костей человека и животных, по мнению Эмпедокла, входит две части воды, четыре части огня и две части

[1] Лукреций. О природе вещей. М., 1946, т. I, с. 65.
[2] Город в Южной Греции, к северо-западу от Афин.

остальных элементов. Свойства вещей, согласно этой теории, слагаются из свойств элементов, образующих данную вещь.

Наиболее развитое учение об элементах в античной Греции мы находим у великого философа древности — Аристотеля (384—322 гг. до н. э.). Как и Эмпедокл, Аристотель принимает четыре элемента, или стихии (он их называет «стойхейа» или «буквы», что указывает на то, что все вещи также образуются из четырех стихий, как из букв все слова), — огонь, воздух, воду и землю. Однако, в отличие от Эмпедокла, у Аристотеля все стихии могут превращаться друг в друга. Каждой стихии Аристотеля отвечает пара качеств: огонь сух и горяч, воздух влажен и тепел, вода холодна и влажна, земля суха и холодна. Наивысшее достижение теории элементов Аристотеля — учение о соединении веществ при их смешении (миксис). В этом учении Аристотель предвосхищает идею химического соединения — свойства миксиса, по мнению Аристотеля, не являются механической суммой свойств его компонентов, миксис обладает новыми свойствами. Смешение у Аристотеля, в отличие от Эмпедокла и других его предшественников, — не механический процесс, а первая стадия специфического превращения.

Идея превращаемости элементов, получившая у Аристотеля философское обоснование, имела огромное значение для всего многовекового алхимического периода развития химических знаний, служа теоретическим оправданием веры в возможность превращения неблагородных металлов в благородные.

Наука, или знание, согласно учению Аристотеля, начинается с определения и усвоения «начал, причины или элементов»[1]. Идея элемента у Аристотеля несет настолько существенную смысловую нагрузку, что без нее оказывается невозможным сформулировать само понятие научного знания. Научное знание, по Аристотелю, — это анализ элементов, образующих его предмет, т. е. элементарный анализ предмета по качеству (какие элементы в нем присутствуют) и по количеству (сколько присутствует каждого элемента)[2]. Интересно отметить, что идея структуры совершенно не входит в это понятие научного знания. Поэтому именно химия аналитического периода своего развития (XVIII—XIX вв.) является самым точным и самым ярким осуществлением аристотелевской идеи знания. Каждая полученная в результате анализа формула (H_2O, H_2SO_4 и т. д.) содержит в себе качественную и количественную характеристику химических элементов, образующих данное соединение.

Аристотель различает четыре основных рода движения: движение в отношении сущности, в отношении места (перемещение), количества (прибавление-убавление) и качества (качественное изменение). Эта классификация Аристотеля выделяет качественное изменение как тот род движения, к которому относятся химические процессы. Хотя Аристотель интересно рассуждает о веществах простых и сложных, чистых и смешанных, об их возникновении и превращениях, однако предмет химии как самостоятельной научной дисциплины у него не выделен из той обширной области знания о природе, которую он называет физикой. Тем не менее попытка объяснения этой области качественных изменений привела его к созданию по существу химической картины мира. Таким образом, в натурфилософии греков были сформированы теоретические представления о предмете химии и ее основной проблеме — происхождении свойств вещества. Сложный философско-научный аппарат Аристотеля должен был объяснить, почему одни превращения веществ возможны и происходят, а другие — нет. Если мифологическое сознание скорее придерживалось принципа всеобщей превращаемости вещей, исключающего четкие, опирающиеся на опыт правила превращений, то научная мысль всегда, от греков и до наших дней, ищет строгие законы, управляющие превращениями тел. Закономерное преобразование веществ, сопровождающееся возникновением новых свойств, доступное практическому осуществлению, — вот предмет, проблема химии, ее постоянное ядро, сформированное в главных чертах еще в античности.

Однако тогда не было ясного сознания практической сущности науки вообще и химии в частности. Но химик сегодня поистине создает свой предмет. Именно поэтому порой кажется, что он не столько открывает новое, находя его в природе, сколько впервые созидает его. Греки не знали такого творчества. Их мир был замкнутым, циклическим образованием, в котором для принципиально нового не оставалось места. В нем не было места для химика, активно преобразующего природу. Но творчество в химии всегда должно опираться на надежный фундамент. Эта мысль, впервые развитая греками, впоследствии была раскрыта в основных стехиометрических законах химии (закон постоянства состава, закон эквивалентов, закон простых кратных отношений). При этом произошел синтез великих античных идей элемента и атома на основе количественного подхода к химическим явлениям. Стехиометрические законы дают твердые критерии, определяющие химическую индивидуальность вещества. В сложной изменчивой обстановке реальных условий и факторов взаимодействия веществ эти законы служат отправным пунктом для анализа всех химических превращений.

Последующее развитие химии показало, однако, что «логика процесса» глубже и полнее соответствует действительности, чем «логика предмета», ярким выражением которой явились стехиометрические законы и связанный с ними подход к хими-

---

[1] Аристотель. Физика. М., 1937, с. 7.
[2] Там же, с. 15.

ческим явлениям исключительно с позиций целочисленных отношений частиц, образующих химические соединения. Гегель справедливо критиковал такую позицию химиков своего времени: «...для химиков важнее всего в их описаниях мертвый продукт, получающийся в результате того или иного процесса. В действительности же самое главное — это процесс и постепенная последовательность процессов»[1]. Однако только марксистская философия обосновала «логику процесса», связав ее с общественно-исторической преобразующей деятельностью людей. Законы химии являются одновременно, по выражению В. И. Ленина, «основами целесообразной деятельности человека»[2]. В химической технологии осуществляется глубокое динамическое единство человека и природы. Человек постигает свою химическую природу лишь постольку, поскольку он технологически воспроизводит и преобразует ее, опираясь на научное знание. В этом процессе перед человеком открываются невиданные горизонты. Так, например, раскрытие путей и механизмов синтеза основных пищевых веществ превращает человека, хотя пока еще только в возможности, из организма, зависящего от внешних органических веществ (гетеротрофный тип), в организм, принципиально не зависящий от них (автотрофный тип). Очевидно, этот переход был бы значительным событием в химической эволюции природы. Химическая эволюция представляет собой развитие химической организации вещества, осуществляющееся самопроизвольно в природе и продолжающееся в технологическом преобразовании природы человеком.

Исследование химической эволюции соответствует современному уровню самопознания человека в химии, в ходе которого он преобразует природу и себя самого. Понимание этого позволяет осознать химию существенной составной частью человеческой культуры, осуществляющей единство гуманитарного и естественнонаучного знания, которое, по мысли Маркса, является идеалом научного развития человечества. Важный вклад в это развитие призвана внести история химии.

---

[1] Гегель Г. Соч. М. — Л., 1934, т. 2, с. 306.
[2] Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 29, с. 169.

С. А. Погодин, В. Л. Рабинович

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЧЕРНОГО ДРАКОНА

(Возникновение и сущность алхимии)

В этом небольшом труде я дам историю величайшего безумия и величайшей мудрости, на которые способны люди[1].

Н. Лангле-Дюфренуа

К счастью, с алхимией химия не имеет ничего общего, кроме имени, но это ей так же неприятно, как умной и рассудительной, но мало известной дочери носить имя матери, прославившейся своими причудами и нелепостями[2].

П.-Ж. Макер

Алхимия — ключ ко всем познаниям, венец средневековой учености — исполнена желания получить философский камень, который сулил его обладателю несметное богатство и вечную жизнь.

Почти так сказал об алхимии Николай Васильевич Гоголь. Здесь мы даем слово ему, как будто и в самом деле побывавшему в лаборатории средневекового алхимика: «Представьте себе какой-нибудь германский город в средние века. Эти узенькие неправильные улицы, высокие пестрые готические домики и среди них какой-нибудь ветхий, почти валящийся, считаемый необитаемым, по растреснувшимся стенам которого лепится мох и сырость, окна глухо заколочены, — это жилище алхимика. Ничто не говорит в нем о присутствии живущего, но в глухую ночь голубоватый дым, вылетая из трубы, докладывает о неусыпном бодрствовании старца, уже поседевшего в своих исканиях, но все еще неразлучного с надеждою, и благочестивый ремесленник средних веков со страхом бежит от жилища, где, по его мнению, духи основали приют свой и где вместо духов основало жилище неугасимое желание, непреоборимое любопытство, живущее только собою и разжигаемое собою же, возгорающееся даже от неудачи, — первоначальная стихия всего европейского духа, — которое напрасно преследует инквизиция, проникая во все тайные мышления человека: оно вырывается мимо и, облеченное страхом, еще с большим наслаждением предается своим занятиям»[3].

Близко — не правда ли? — от столь впечатляющего описания средневекового алхимика до чертовщины и колдовства «Вия», фантастических новелл «Вечеров на хуторе близ Диканьки».

Но двинемся в совсем уже стародавние времена.

---

[1] Lenglet-Dufresnoy N. Historie de la philosophie hermétique. Paris, 1744, t. 1, p. 1.
[2] Macquer P.-J. Dictionnaire de chimie. 2e ed. Paris, 1778, t. 1, p. 354.
[3] Гоголь Н. В. Полн. собр. соч. М., 1952, т. 8, с. 23.

ИЗУМРУДНАЯ СКРИЖАЛЬ ГЕРМЕСА

Во время одного из своих походов в Нижний Египет Александр Македонский, если верить легенде, обнаружил на могиле Гермеса Трисмегиста[1] — трижды величайшего — плиту с письменами. Это была «Изумрудная скрижаль». Вот выдержки из нее: «...Истинно, несомненно и верно, что все, что есть внизу, подобно тому, что есть вверху, и все, что есть вверху, подобно всему, что есть внизу, для совершения чуда превращения единого...

Солнце — его отец. Луна — его мать. Ветер носит его в своем чреве. Земля — его кормилица...

Ты отделишь землю от огня, воздушное от грузного, с величайшей тщательностью и осторожностью. Единое поднимется с земли к небу и снова спустится на землю, заимствуя таким образом силу верхних и нижних вещей. Так ты обретешь славу всего мира, и мрак удалится от тебя. Это начало совершенства, средоточие природы всех тел... Так был создан мир...»[2]

Каждое слово этого заклинания темно, двусмысленно. И все-таки...

Соединение Неба (духовного) и Земли (телесного) — таков путь к постижению, а значит, и к получению ощутимого реального совершенства. Если попробовать перевести эту формулу на язык алхимиков, то искомое совершенство и будет тем желанным золотом, путь к которому — в воздействии на земные вещи при непременном уповании на небо.

«Великое деяние» алхимиков восходит к ассиро-вавилонским, древнеегипетским, древнегреческим ремеслам, к деятельности древних металлургов, уже умевших получать ценные сплавы, например бронзу (сплав меди и олова). Алхимия — тайное герметическое искусство, названное так в честь его мифического основателя Гермеса Трисмегиста. Египетской царице Клеопатре, по преданию, принадлежит герметическое сочинение «Хризопея» («Златоделие»). Зосим из Панополиса и Синезий — знаменитые ученые александрийской школы, прославленные раннехристианские алхимики (IV—V вв. н. э.).

В Лейденском музее древностей хранится «Фиванский папирус» — относящаяся к III в. н. э. рукопись, в которой подробно описано изготовление похожих на золото сплавов. Так считал исследователь этого манускрипта Марселен Бертло. Несомненно, автор этого древнего текста прекрасно понимал, что металл в его рецептах — имитация золота. Но спустя несколько столетий в сознании новых поколений алхимиков осталось одно: несомненно, можно превратить неблагородный металл в благородный — в совершенное золото или почти совершенное серебро.

[1] Гермес Трисмегист — греческое наименование Тота, древнеегипетского бога Луны, времени, премудрости. В поздние эпохи египетской цивилизации его называли дважды великим, трижды величайшим. Тот был близок к древнегреческому богу Гермесу, однако отождествлять их не следует.

[2] Фигуровский Н. А. Очерк общей истории химии. От древнейших времен до XIX века. М., 1969, с. 59.



Рис. 2. Гебер, Арнольд из Виллановы, Ар-Рази и Гермес трижды Величайший — первые учителя алхимиков.

Древняя химия — это магическая, но вместе с тем и ремесленная деятельность. Дохристианские химико-технические рецепты — надежное руководство для золотых дел мастеров, рудознатцев и металлургов, изготовлявших разные сплавы и амальгамы, металлические покрытия, металл для оружия и рабочих инструментов. Изготовление цветных стекол и эмалей, светопрочных красок для окрашивания тканей — все это успехи древнего химико-технического мастерства. Даже в Ветхом завете мы находим свидетельства о металлургических знаниях древних. Описанный М. Бертло Лейденский папирус, относящийся предположительно к IV в. н. э., также говорит о знании металлических сплавов, о технике окрашиваний. Цель этого знания, как полагал М. Бертло, состояла в фальсификации золота и серебра. Эта цель — одна из многих в ремесленно-практическом искусстве древних умельцев. Получение металлов из россыпей и руд составляло едва ли не их главную задачу.

В самом названии химии отражен ее практический исток. Согласно одному мнению. Chymeia — наливание, настаивание. В этом — дальний отголосок древней практики восточных лекарей — фармацевтов, изучавших и извлекавших соки лекарственных растений[1], в каком-то смысле предшественников алхимиков. Не случайно природно-лекарственное врачевание человека обернулось лечением «больного» металла, а потом и химико-лекарственным исцелением человека (иатрохимия, XVI—XVII вв.). Не поэтому ли одно из названий философского камня — медикамент?

[1] Хюмос (Χυμὸs) — сок, но хюма (Χύμος) — литье, поток, река, а химевсис (Χύμευσιs) — смешивание. Отсюда вполне правомочна ассоциация с техникой литья металлов.

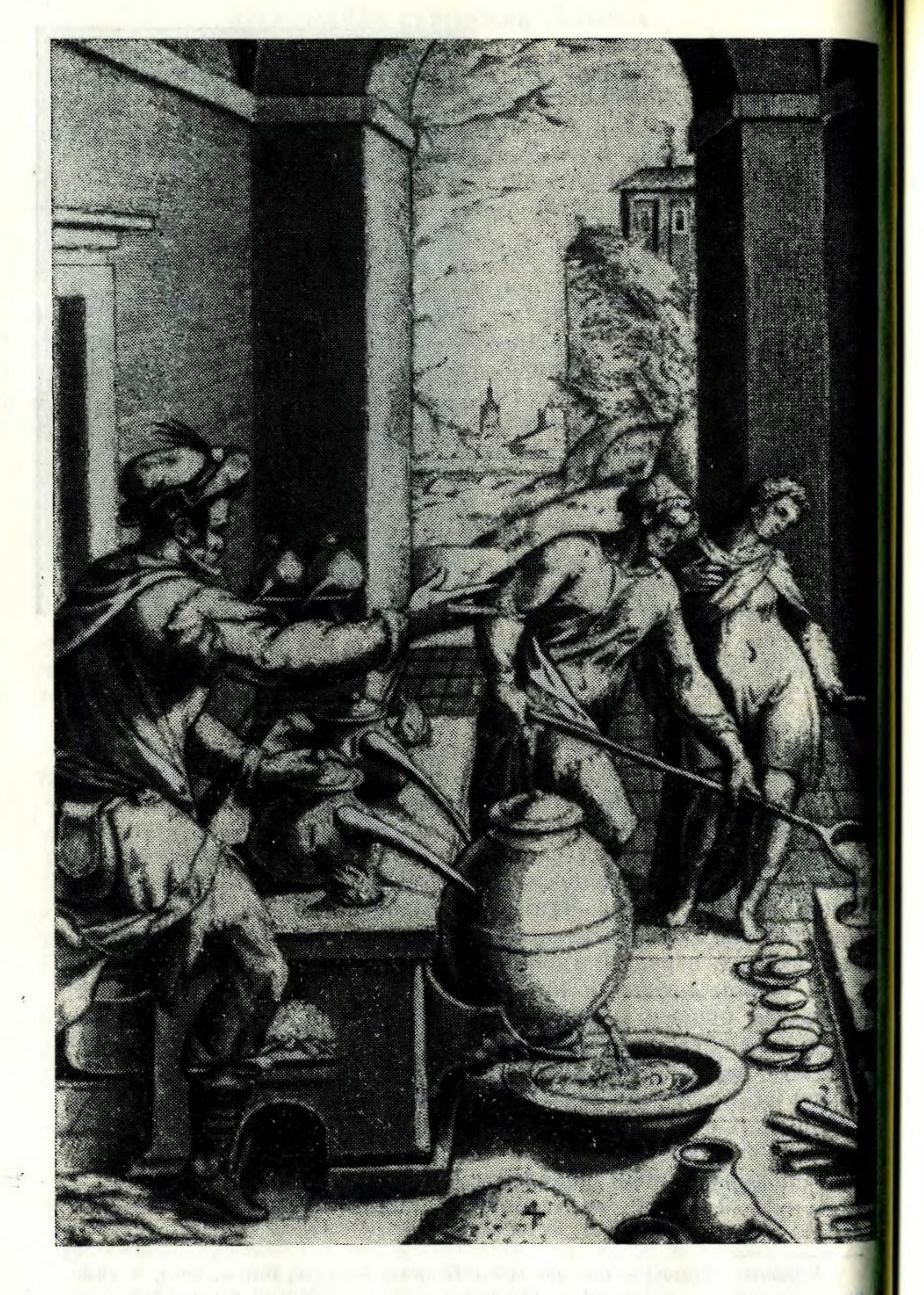


Рис. 3 Перегонка серы.

Согласно другому мнению, корень в слове «алхимия» — khem или khame, Chemi или Chuma, что означает не только «чернозем», но и «черную страну». Так называли древний Египет, а с Египтом связывали искусство черных магов и магов-рудознатцев, металлургов и золотых дел мастеров. Заметим, что древние химики направляли свою деятельность и на изучение недр земли (лат. humus — земля). Приставка «ал» арабского происхождения, свидетельствующая о жизни герметического злато-серебро-искательного искусства в составе средневековой арабской культуры. В XVI в. частицу «ал» начинают отбрасывать.

АЛХИМИЯ АРАБОВ

Джабир, или Джаффар, известный в латинской Европе как Гебер, — полулегендарный арабский алхимик. Он жил предположительно в VIII в. Гебер подытожил известные до него теоретические и практические химические знания, добытые в недрах ассиро-вавилонской, древнеегипетской, иудейской, древнегреческой и раннехристианской цивилизации.

Арабским алхимикам принадлежат получение растительных масел, разработка многих химических операций (перегонка, фильтрование, возгонка, кристаллизация), в результате которых были приготовлены новые вещества, изобретение лабораторной химической аппаратуры (перегонный куб, водяная баня, химические печи) — все это вошло в современные наши химические лаборатории из таинственных лабораторий арабских алхимиков. Многие из этих достижений приписывают Геберу. Арабское прошлое химической науки запечатлено и в химических терминах. «Альнушадир», «алкали», «алкохоль» — арабские названия нашатыря, щелочи, спирта.

Багдад на Ближнем Востоке и Кордова в Испании — центры арабской учености, в том числе и алхимической. Здесь же в рамках арабской мусульманской культуры усваивается, комментируется и толкуется на алхимический лад учение великого философа греческой античности Аристотеля, вырабатывается теоретический фундамент алхимии, пришедшей в Западную Европу в конце XII — начале XIII столетия. Именно на Западе алхимия становится вполне самостоятельным делом с собственными целями и теорией.

АЛХИМИЯ В ЗАПАДНОЙ ЕВРОПЕ

Знаменитый маг и богослов, учитель прославленного философа католической церкви Фомы Аквинского — Альберт Больштедский (1193—1280), прозванный почтительными современниками Великим, обращаясь мысленно к многострадальному алхимику, скорбно писал: «Если ты имел несчастье войти в общество вельмож, они не перестанут терзать тебя вопросами: — Ну, мас-

тер, как идет дело? Когда, наконец, мы получим порядочный результат? И, в нетерпении дождаться конца опытов, они будут ругать тебя мошенником, негодяем и постараются причинить тебе всевозможные неприятности, и, если опыт у тебя не выйдет, они обратят на тебя всю силу своего бешенства. Если же, наоборот, ты будешь иметь успех, они задержат тебя в вечном плену, чтобы ты вечно работал в их пользу»[1].

Эти горькие слова относятся к XIII столетию, когда неутомимым алхимическим исканиям было уже около тысячи лет. А до результата — получения совершенного золота из несовершенного металла — было так же далеко, как и в начале пути.

Были среди алхимиков и шарлатаны, мошенники, такие, например, как подделыватели металлов Капоккьо и Гриффолино, которым Данте после смерти предназначил восьмой круг Ада во искупление земных обманов.

...И чтоб ты знал, кто я, с тобой трунящий
Над сьенцами, всмотрись в мои черты
И убедись, что этот дух скорбящий —
Капоккьо, тот, что в мире суеты
Алхимией подделывал металлы;
Я, как ты помнишь, если это ты,
Искусник в обезьянстве был немалый[2].

Но были и великие мученики — искатели истинного знания. Таким был англичанин Роджер Бэкон (1214—1292). Четырнадцать лет провел он в застенках папской инквизиции, но не поступился ни одним из своих убеждений. И сейчас многие из них сделали бы честь человеку науки. Доверяй только личному, непосредственному наблюдению, прямому чувственному опыту (правда, основанному на опыте сверхчувственном — божественном); ложные авторитеты доверия не заслуживают, проповедовал за четыреста лет до действительного становления экспериментальной науки нового времени гениальный францисканский монах. Итак, тысяча лет гонений и жесточайших преследований алхимиков, но вместе с тем тысяча лет жизни этого странного, магического, колдовского занятия.

В чем же здесь дело? В документах вселенских соборов нет и намека на запрет алхимических занятий. Придворный алхимик — такая же необходимая при дворе фигура, как и придворный астролог. Даже коронованные особы были не прочь заняться изготовлением алхимического золота. Среди них Генрих VIII английский, Карл VII французский. А Рудольф II немецкий чеканит монеты из фальшивого, алхимического золота.

Языческая по своему происхождению, алхимия вошла в лоно христианской средневековой Европы падчерицей, хотя и не

[1] Albertus Magnus. Libellus de alchimia. Berkeley — Los Angeles, 1958, p. 13—14.

[2] Данте. Божественная комедия. Ад, XXIX, стихи 133—139. Пер. М. Лозинского.

такой уж нелюбимой. Алхимика терпели, даже с удовольствием. И дело здесь не только в алчности светских и духовных монархов, но, пожалуй, и в том, что само христианство с его иерархией демонов и ангелов, целой армией узкоспециализированных святых и бесов было в значительной степени языческим при конституционном соблюдении единобожия.

Но обратимся к теории, исповедуемой западными алхимиками. По Аристотелю (как его понимали средневековые христианские мыслители), все сущее составлено из следующих четырех первичных элементов (стихий), объединяемых попарно по принципу противоположности: огонь — вода, земля — воздух. Каждому же из этих элементов соответствует вполне определенное свойство. Свойства эти также представали симметрическими парами: тепло — холод, сухость — влажность. Следует, правда, иметь при этом в виду, что сами элементы понимались как универсальные принципы, материальная конкретность которых сомнительна, если не целиком исключена. В основании же всех единичных вещей (или частных субстанций) лежит однородная первичная материя (materia prima). В переводе на алхимический язык четыре аристотелевых начала предстают в виде трех алхимических начал, из которых состоят все вещества, в том числе и семь известных тогда металлов. Начала эти такие: сера (отец металлов), олицетворяющая горючесть и хрупкость, ртуть (мать металлов), олицетворяющая металличность и влажность. Позднее, в конце XIV в., вводится третий элемент алхимиков — соль, олицетворяющая твердость. Таким образом, металл — тело сложное и составлено по меньшей мере из ртути и серы, связанных между собой в разных отношениях. А раз так, то изменение последних предполагает возможность превращения, или, как говорили алхимики, трансмутации, одного металла в другой. Но для этого нужно усовершенствовать исходный принцип — материнское начало всех металлов — ртуть. Железо или свинец, например, не что иное, как больное золото или больное серебро. Его надо вылечить, но для этого нужно лекарство («медикамент»). Этот медикамент и есть философский камень, одна часть которого будто бы может превратить два биллиона частей неблагородного металла в совершенное золото.

Говорит испанский алхимик XIV столетия Арнольд из Виллановы: «Всякое вещество состоит из элементов, на которые его можно разложить. Возьму неопровержимый и легко понимаемый пример. С помощью теплоты лед расплывается в воду, значит, он из воды. И вот все металлы, расплавляясь, превращаются в ртуть, значит, ртуть есть первичный материал всех металлов»[1].

[1] Cinq traités d'alchimie. Traduits du latin en français par A. Poisson. Paris, 1890, p. 9—10.

Рис 4 Алхимики (с картины Я Страдана, 1570 г.).



Альберт Великий (ок. 1193—1280).

Действительно, почти тысячелетний чувственный опыт алхимиков свидетельствовал: все металлы при нагревании плавятся и тогда становятся похожими на жидкую, подвижную и блестящую ртуть. Значит, все металлы состоят из ртути. Железный гвоздь краснеет, если опустить его в водный раствор медного купороса. Это явление объясняли в алхимическом духе: железо трансмутируется в медь, а не вытесненная железом из раствора медного купороса медь оседает на поверхности гвоздя. Изменяются отношения двух начал в металлах. Изменяется и их цвет.

Как же сами алхимики определяли свое занятие? Р. Бэкон, ссылаясь на Гермеса трижды величайшего, писал: «Алхимия есть непреложная наука, работающая над телами с помощью теории и опыта и стремящаяся путем естественного соединения превращать низшие из них в более высокие и более драгоценные видоизменения. Алхимия научает трансформировать всякий вид металлов в другой с помощью специального средства».

Философ и алхимик александрийской школы Стефан (VI в.) учил: «Необходимо освободить материю от ее качеств, извлечь из нее душу, отделить душу от тела, чтобы достичь совершенства... Душа — это часть наиболее тонкая. Тело — это вещь тяжелая, материальная, земная, имеющая тень. Необходимо изгнать тень из материи, чтобы получить чистую и непорочную природу. Необходимо освободить материю»[1].

«Но что значит «освободить»? — вопрошает далее Стефан, — не значит ли это лишить, испортить, расторгнуть, убить и отнять у материи ее собственную природу...» Иначе говоря, разрушить тело, уничтожить форму, связанную лишь по видимости с сущностью. Разрушь тело — обретешь духовную силу, сущность. Удали наносное, второстепенное — получишь глубинное, главное, сокровенное. Назовем эту бесформенную искомую сущность, лишенную каких-либо свойств, кроме идеального совершенства, «эссенцией». Поиски этой «эссенции» — одна из

[1] Berthelot M. Les origines de l'alhimie. Paris, 1885, p. 276.

характернейших черт мышления алхимика, внешне — а может быть, больше чем только внешне — совпадающая с мышлением европейского средневекового христианина (достижение морального абсолюта, душевного спасения по смерти, изнурение тела постом во имя здоровья духа, построение «града божьего» в душе верующего). Вместе с тем «эссенциальность» — условно назовем так эту особенность мышления алхимика — совпадает в какой-то мере с почти «научным» способом постижения природы вещей. В самом деле, разве современный химик, определяя, например, состав болотного газа, не вынужден его сжечь, полностью разрушить «тело» молекулы метана, чтобы по осколкам — углекислому газу и воде — судить о его составе, иначе говоря, о его «эссенциальности», как сказали бы алхимики?! На этом пути алхимия «трансмутируется» в химию нового времени, в химию научную. Однако, если бы в алхимии существовало лишь это направление, едва ли возникла бы химия как наука. На этом пути сущность предстала бы в конечном счете лишенной всякой материальности. Эмпирической, опытной реальностью, результатами прямых наблюдений в этом случае пренебрегали.

Но была в алхимии и противоположная традиция. Вот как описывает все шесть металлов (кроме седьмого — ртути) Роджер Бэкон: «Золото есть тело совершенное... Серебро — почти совершенное, но ему недостает только немного больше веса, постоянства и цвета... Олово немного недопечено и недоварено. Свинец еще более нечист, ему недостает прочности, цвета. Он недостаточно проварен... В меди слишком много землистых негорючих частиц и нечистого цвета... В железе много нечистой серы»[1].

Итак, каждый металл уже содержит золото в потенции. С помощью соответствующих манипуляций, но главным образом с помощью чуда, несовершенный тусклый металл может быть претворен в совершенное блестящее золото. Таким образом, тело — химическое «тело» — вещь, отвергаемая не до конца. «Целое» переходит в «целое» — принцип глубоко алхимический по своей природе. Конечно, если к этому прибавить чудо как причину этого преобразования, преображения. Например, олово — еще не «пресуществленное», не преображенное золото. Химико-технологические же операции над ним — лишь условие чудодейственного преображения.

Разумеется, чудо ничего общего с наукой не имеет. Зато именно на этом, втором пути (тело и его свойства не отвергнуты) накапливается богатейший опытно-химический материал: описание новых соединений, подробности их превращений.

Западноевропейская алхимия дала миру несколько крупных открытий и изобретений. Именно в это время получены серная,

[1] Cinq traités d'alchimie. Paris, 1980, p. 58—59.

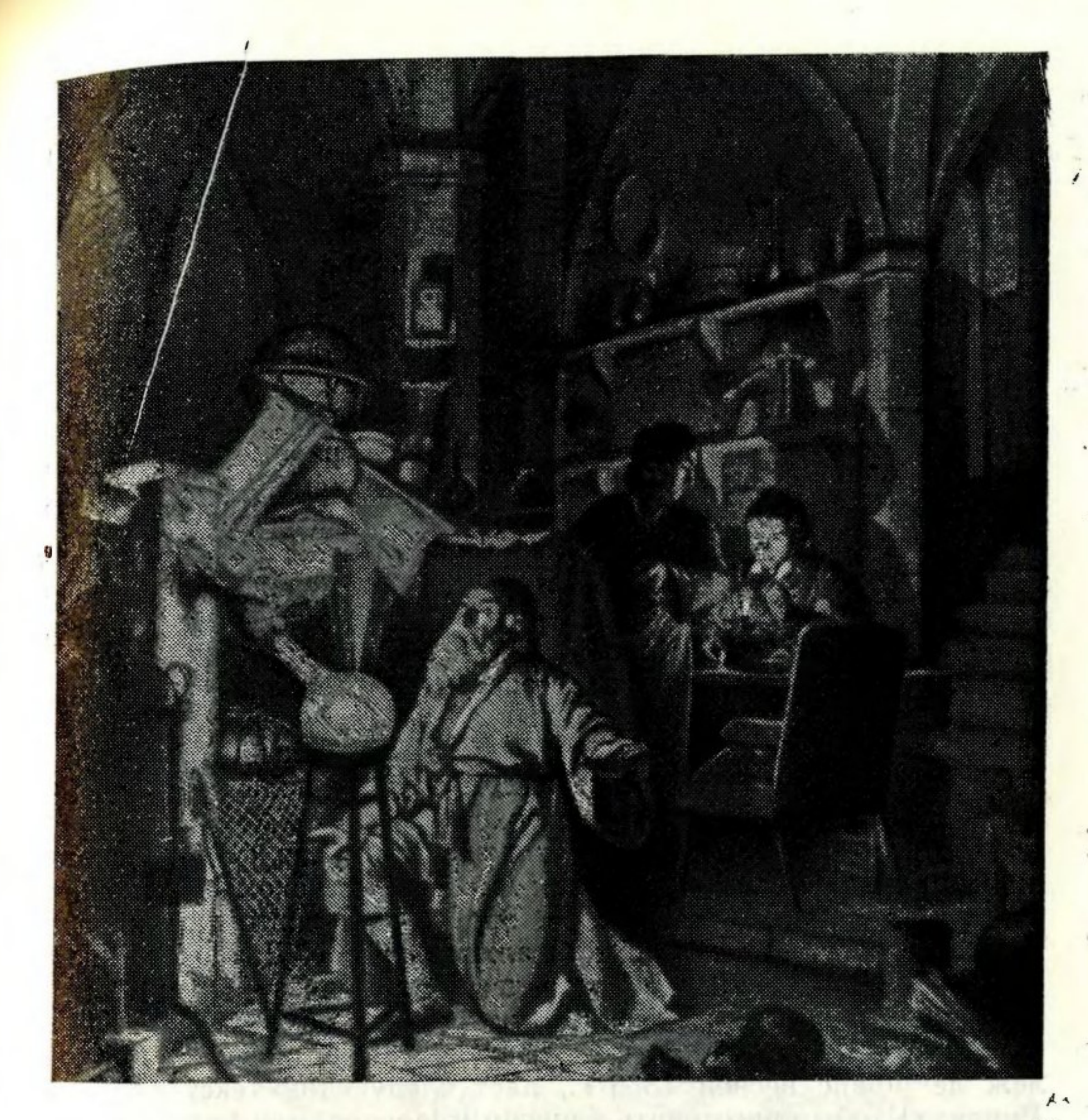


Рис. 5. Алхимик Бранд открывает фосфор.

азотная и соляная кислоты, царская водка, поташ, едкие щелочи, соединения ртути и серы, открыты сурьма, фосфор и их соединения, описано взаимодействие кислоты и щелочи (реакция нейтрализации). Алхимикам принадлежат и великие изобретения — порох, производство фарфора из каолина... Эти опытные данные и составили экспериментальную основу научной химии. Но лишь естественное слияние этих двух, казалось бы, противоположных потоков алхимической мысли — телесно-эмпирической и эссенциально-умозрительной, тесно связанных с движением мысли средневековохристианской, преобразовало алхимию в химию, герметическое искусство в точную науку[1].

[1] Выделение этих двух традиций в алхимическом мышлении условное. И все-таки в методических и познавательных целях эти линии наметить необходимо, чтобы лучше понять такое сложное явление, каким была алхимия.

Но алхимики описывали свои результаты на языке, доступном только посвященным. Особую тайну составляли рецепты получения философского камня. Один из них мы сейчас прочтем и попробуем понять.

РЕЦЕПТ АЛХИМИКА РИПЛИ

До нас дошли тысячи алхимических трактатов. Их авторы подробно описывают чудодейственные свойства философского камня и приводят точнейшие наставления, как осуществлять «проекцию», т. е. прибавление философского камня к несовершенному металлу, чтобы произвести его трансмутацию. Но самое главное — как получить философский камень — алхимики окутывают непроницаемой тайной. Для обозначения веществ и производимых над ними операций применяются иносказания, заимствованные из языческой и христианской мифологии, ее естественной истории, а также из «тайных наук» — астрологии и кабалы. Если к сказанному добавить, что чуть ли не каждый алхимик употреблял свои собственные термины, то становится очевидной крайняя трудность расшифровки алхимических рецептов. К тому же нам совершенно неизвестно, какие примеси содержались в веществах, которыми пользовались алхимики. Ведь их препараты не сохранились.

И все-таки приведем здесь рецепт получения философского камня, принадлежащий, по преданию, испанскому алхимику Раймунду Луллию (1235—1315). Этот рецепт повторяют многие авторы, в частности английский алхимик XV в. Джордж Рипли (1415—1490) в трактате «Книга двенадцати врат» (1471).

Французский химик Жан Батист Андре Дюма (1800—1884) в лекциях по химической философии, которые он читал в Коллеж де Франс весной 1836 г., дает следующий текст рецепта Рипли: «Чтобы приготовить эликсир мудрецов, или философский камень, возьми, сын мой, *философской ртути* и накаливай, пока она не превратится в *зеленого льва.* После этого прокаливай сильнее, и она превратится в *красного льва.* Дигерируй[1] этого красного льва на песчаной бане с *кислым виноградным спиртом,* выпари жидкость, и ртуть превратится в камедеобразное вещество, которое можно резать ножом. Положи его в обмазанную глиной реторту и медленно дистиллируй.

Собери отдельно жидкости различной природы, которые появятся при этом. Ты получишь безвкусную флегму[2], спирт[3] и

[1] *Дигерирование* — нагревание твердого тела с жидкостью без доведения ее до кипения.
[2] *Флегма* — бесцветная или слабоокрашенная водянистая негорючая жидкость.
[3] *Спирт* — легколетучая пахучая жидкость, обычно горючая, иногда нет (соляной спирт — соляная кислота).

Рис. 6. Борющиеся драконы — символическое изображение алхимической реакции (из трактата английского алхимика Рипли).

красные капли. Киммерийские тени[1] покроют реторту своими темным покрывалом, и ты найдешь внутри нее истинного *дракона,* потому что он пожирает свой хвост. Возьми этого черного дракона, разотри на камне и прикоснись к нему раскаленным углем. Он загорится и, приняв вскоре великолепный лимонный цвет, вновь воспроизведет *зеленого льва.* Сделай так, чтобы он пожрал свой хвост, и снова дистиллируй продукт. Наконец,

[1] *Киммерийцы* — по верованиям древних греков, народ, обитавший в стране вечного мрака, находящийся на краю Океана, у входа в подземное царство (Гомер. Одиссея, песнь XI). Речь идет о черном налете на стенках реторты, появившемся вследствие разложения органических веществ при сильном нагревании.

мой сын, тщательно ректифицируй[1], и ты увидишь появление *горючей воды* и человеческой крови»[2].

Что это?! Бессмысленное бормотание мага и колдуна, шарлатана и мошенника, рассчитывающего на непосвященных, застывших в почтительном молчании перед таинственными заклинаниями и узорчатой речью чудодея, а может быть, «лженаучные» попытки отворить с помощью Слова герметический Сезам, или, наконец, просто ритуально-обрядовое стихотворение в прозе, написанное и произнесенное без практической цели, а потому так и остающееся для нас, людей XX в., неразгаданным?

И все-таки попробуем разгадать.

В тексте курсивом набраны алхимические термины, на первый взгляд совершенно непонятные. Ж. Дюма дает им такую расшифровку. По его словам, вся тайна раскрывается, если *философскую ртуть* назвать свинцом. Прокалив его, Рипли получает массикот (желтую окись свинца). Это *зеленый лев,* который при дальнейшем прокаливании превращается в *красного льва* (красный сурик). Затем алхимик нагревает сурик с *кислым виноградным спиртом* — винным уксусом, который растворяет оксид свинца. После выпаривания остается свинцовый сахар (ацетат свинца), вероятно, нечистый, а чистый свинцовый сахар $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ — бесцветные прозрачные кристаллы. При постепенном нагревании свинцового сахара в реторте сперва перегоняется кристаллизационная вода (флегма), затем — «горючая вода» («пригорело-уксусный спирт»), или ацетон (горючая пахучая жидкость) и, наконец, красно-бурая маслянистая жидкость. В реторте остается черная масса *(черный дракон)*, состоящая из мелкораздробленного свинца. При соприкосновении с раскаленным углем она начинает тлеть и превращается в желтый оксид свинца. Алхимик говорит, что черный дракон пожрал свой хвост и обратился в *зеленого льва.* Его опять переводят в свинцовый сахар и повторяют опыт.

Читатель обязательно задаст по крайней мере два вопроса: чем доказана правильность такой расшифровки? Где же философский камень? Ж. Дюма умалчивает о том, как он пришел к расшифровке рецепта Рипли. Поэтому мы можем только предположительно наметить ход мыслей французского химика.

Вполне вероятно, что Ж. Дюма, желая раскрыть смысл загадочных терминов, сперва обратился к алхимическим трактатам и словарям. Из них он мог узнать, что *философская ртуть* — это первичная материя для получения философского камня; *зеленый лев* — та же философская ртуть и, кроме того, аурипигмент[3], массикот, ярь-медянка, железный купорос; *красный*

[1] *Ректификация* — очистка жидкости перегонкой.
[2] Dumas J. Leçon sur la philosophie chimique. Paris, 1837, p. 30.
[3] *Аурипигмент* — природный сульфид мышьяка As_2S_3 золотисто-желтого цвета.

лев — киноварь[1], сурьмяная киноварь[2], колькотар[3], свинцовый глет[4], сурик. *Драконом* алхимики называли серу, селитру, сулему и много других веществ, а также огонь. Вряд ли было возможно расшифровать рецепт Рипли по этим неопределенным и разноречивым сведениям.

Более правдоподобным представляется другой путь. Описания сухой перегонки «сатурновой соли» (ацетата свинца) в «Трактате о химии» Кристофа Глазера (1628—1678) и в «Курсе химии» Николя Лемери (1645—1715) почти во всех подробностях совпадают с расшифровкой рецепта Рипли, данной Ж. Дюма. Но ни К. Глазер, ни Н. Лемери даже не упоминают о львах, драконах и прочих алхимических персонажах. К. Глазер — химик-эмпирик, признающий только опыт, да и то лишь собственный.

Н. Лемери решительно отвергает учения алхимиков о философском камне, о влиянии планет на зарождение и развитие металлов в недрах земли. Он разоблачает мошеннические проделки алхимиков-шарлатанов, мнимых обладателей философского камня. Самым лучшим определением алхимии он считает такое: «Искусство без умения, начало которого — ложь, середина — труд, конец — нищета»[5].

К. Глазер описывает получение «сатурновой соли» действием уксуса на «свинцовую известь» и выпариванием раствора с последующим охлаждением. Для перегонки он советует поместить очищенную «сатурнову соль» в реторту, присоединить к ней приемник и очень осторожно нагревать. Сперва начнет перегоняться флегма, затем пойдет спирт и под конец, когда реторта раскалится докрасна, появится темно-красное масло, но в очень небольшом количестве. Когда все охладится, реторту разбивают; находящаяся в ней черная масса, соприкоснувшись с воздухом, сама собой разогревается и при этом желтеет. В плавильном тигле ее легко превратить в свинец (нагреванием с углем). Собранные в приемнике жидкости переливают в небольшой перегонный куб и постепенно нагревают. Отгоняется «спирт», пахнущий подобно лавандовому или розмариновому маслу; флегма и вязкая маслянистая жидкость остаются в кубе[6].

Совершенно такое же описание перегонки «сатурновой соли» мы находим в «Курсе химии» Н. Лемери. Но он пишет: «Я делал этот опыт много раз, но никогда не получал этих

[1] *Киноварь* — красный сульфид ртути HgS.
[2] *Сурьмяная киноварь* — оранжево-красный сульфид сурьмы Sb_2S_5.
[3] *Колькотар* — красно-коричневый порошок оксида железа Fe_2O_3, получаемый прокаливанием железного купороса при доступе воздуха.
[4] Свинцовый глет — оксид свинца PbO, полученный обжиганием свинца и затем расплавленный.
[5] Lémery N. Cours de chimie. 11e éd. Leyde, 1716, p. 85.
[6] См.: Glazer Ch. Traité de la chimie. 4e éd. Bruxelles, 1676, p. 116.



Рис. 7. Алхимик нагревает «короля» (селитру — KNO_3), раздувая огонь в печи.

красных капель»[1]. Н. Лемери отмечает, что «сатурнов спирт» горюч и имеет терпкий вкус, а также (как и К. Глазер) перечисляет болезни, которые якобы исцеляет этот препарат. Н. Лемери, будучи владельцем большой аптеки, извлекает пользу даже из флегмы. По его словам, ею хорошо промывать глаза лошадям.

В лекциях Ж. Дюма имеется довольно подробный разбор руководств К. Глазера и Н. Лемери. Есть все основания полагать, что именно эти описания перегонки «сатурновой соли» помогли Ж. Дюма расшифровать рецепт Рипли.

«А где же философский камень?» — еще раз спросит недоумевающий читатель. Ж. Дюма поясняет, что алхимики нередко называли камнем не камень в буквальном смысле слова, а вещество, могущее произвести трансмутацию, которому они почти всегда приписывали красный цвет. Ж. Дюма подчеркивает, что внимание Рипли особенно привлекла человеческая кровь и именно ее он наделяет всеми свойствами эликсира.

Итак, в свете критического разума исчезли львы и драконы. Вместо них появились самые что ни на есть обыкновенные вещества. Пресловутая философская ртуть оказалась простым свинцом, а философский камень, красные капли, человеческая кровь всего-навсего какой-то недостойной внимания маслянистой жидкостью.

Посмотрим, насколько расшифровка рецепта Рипли, сделанная без малого 150 лет назад, отвечает современному состоянию науки.

Свинец, нагретый несколько выше точки плавления (327°С), соединяясь с кислородом воздуха, постепенно превращается в массикот — желтый оксид свинца (II) PbO. При повышении температуры до 400—500°С массикот окисляется, переходя в сурик — ортоплюмбат свинца (II) Pb_3O_4 или Pb_2PbO_4 красного цвета. Если нагреть сурик выше 550°С, он теряет 1 атом кислорода, вновь превращаясь в PbO, который при 886°С плавится, а по прекращении нагревания затвердевает в чешуйчатую красновато-желтую массу — свинцовый глет.

Мы склонны полагать, что *красный лев* Рипли — свинцовый глет, а не сурик. Дело в том, что только глет растворяется без остатка в уксусе (разбавленной уксусной кислоте).

Коричнево-бурый PbO_2 в уксусе не растворяется. А между тем цель рецепта Рипли состоит в получении «человеческой крови» — красной маслянистой жидкости, образующейся в конце перегонки. Этой жидкости образуется, по всей видимости, очень мало; поэтому автор рецепта рекомендует повторить опыт несколько раз. А для этого необходимо, чтобы потерь свинца не было.

---

[1] Lémery N Cours de chimie... p. 154.

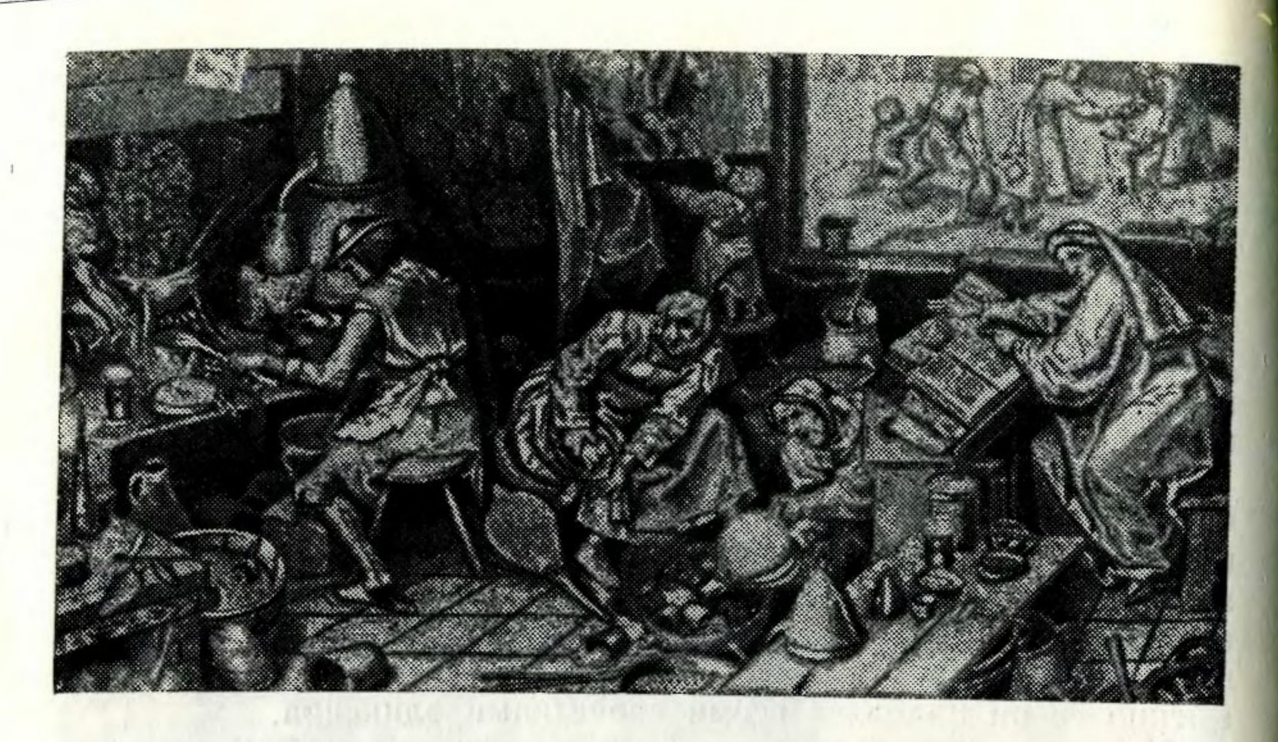


Рис. 8. Алхимик за работой (по картине Брейгеля-старшего).

Какие же вещества получаются при сухой перегонке (пиролизе) ацетата свинца. Первое точное исследование пиролиза ацетатов произвел в 1809 г. ирландский химик Ричард Ченевикс (1774—1830). По его данным[1], при пиролизе ацетата свинца получается «пригорело-уксусный спирт» — бесцветная жидкость, по запаху напоминающая перечную мяту и горький миндаль. Она смешивается с водой во всех отношениях, легко воспламеняема. Элементарный состав этой жидкости, названной ацетоном, определили в 1831 г. Ю. Либих и Ж. Дюма, но структурную формулу $(CH_3)_2CO$ установили лишь в 1865 г. А. М. Бутлеров и А. Кекуле[2].

При нагревании ацетат свинца вначале теряет кристаллизационную воду; дальнейшее повышение температуры приводит к реакциям разложения:

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 = (CH_3)_2CO + PbCO_3;$$

$$PbCO_3 = PbO + CO_2$$

Но процессы пиролиза идут гладко только на бумаге. При сухой перегонке солей органических кислот образуются так называемые «пригорелые» продукты, окрашенные в буро-красный или черный цвет. В рассматриваемом случае их появление неизбежно, так как в винном уксусе, служившем для растворения PbO, несомненно, находились, кроме уксусной кислоты и воды, нелетучие органические вещества, пиролиз которых дал как уголь, необходимый для восстановления PbO, так и окрашенную маслообразную жидкость.

[1] См.: Chenevix. Annales de chimie, 1809, t. 69, p. 5; Thenard L.-J. Traité de chimie élémentaire théorique et pratique. 6e éd. Bruxelles, 1827, t. 11, p. 18.

[2] См.: Быков Г. В. История органической химии. Открытие важнейших органических соединений. М., 1978, с. 49—50.

Итак, тайна рецепта Рипли раскрыта. Для историка химии интересно, что это, по-видимому, первое упоминание об ацетоне—веществе, получившем широкое практическое применение (в производствах целлулоида и бездымного пороха) только в конце XIX — начале XX в. Тогда ацетон получали пиролизом «уксусного порошка» — нечистого ацетата кальция, который приготовляли нейтрализацией древесного уксуса (одного из жидких продуктов пиролиза древесины) известью. В конце пиролиза «уксусного порошка» отгонялось ацетоновое масло — смесь средних и высших кетонов. Возможно, что нечто подобное этому маслу получалось и при пиролизе нечистого ацетата свинца.

Таково буквальное прочтение этого рецепта, в котором, вероятно, впервые указывается на существование ацетона. Обретена точность прописи. Точность же исторически неповторимого явления культуры осталась без внимания. Ясно, что только химический способ толкования недостаточен. Усыхает живое тело. Остается скелет. Для алхимика истина лишь тогда истинна, когда отыскивается она и подается в соответствующей его мышлению форме. Символическая аналогия уподобляет живым существам мир веществ. Мир как бы удваивается: мир реальный (свинец, его оксиды и соли) и мир символический (приключения льва и дракона). Причем мир символов для средневекового человека куда реальней по сравнению с миром вещей. Алхимик в мире символов живет, действует, размышляет. Символ для алхимика истиннее вещи, которую он означает, потому что он менее всего связан с практическим, обыденным действием, зато сближается со священнодействием и потому исполнен высшего смысла. С одной стороны, *дело* это *делает рука,* с другой — *деяние* это *творит десница.* Алхимический рецепт — и действие, и священнодействие сразу. Дракон, проглатывающий свой хвост, — один из главных алхимических символов. Это и библейский змей-искуситель, подбивший первого человека Адама вкусить от древа познания, и змей Уроборос раннехристианских учений, воплотивший в себе идею слияния «бесконечной мировой мысли» и «бесконечной мировой материи». А змея и чаша с лекарством — это атрибуты античного бога врачевания Эскулапа, или Асклепия. Так эликсир для трансмутации металлов оборачивается эликсиром вечного здоровья. Алхимический символ еще и поясняющая аллегория, средство своеобразного доказательства. Когда же в живую ткань алхимического рецепта вторгается вдруг такое: «Киммерийские тени покроют реторту своим темным покрывалом, и ты найдешь внутри нее истинного дракона, потому что он пожирает свой

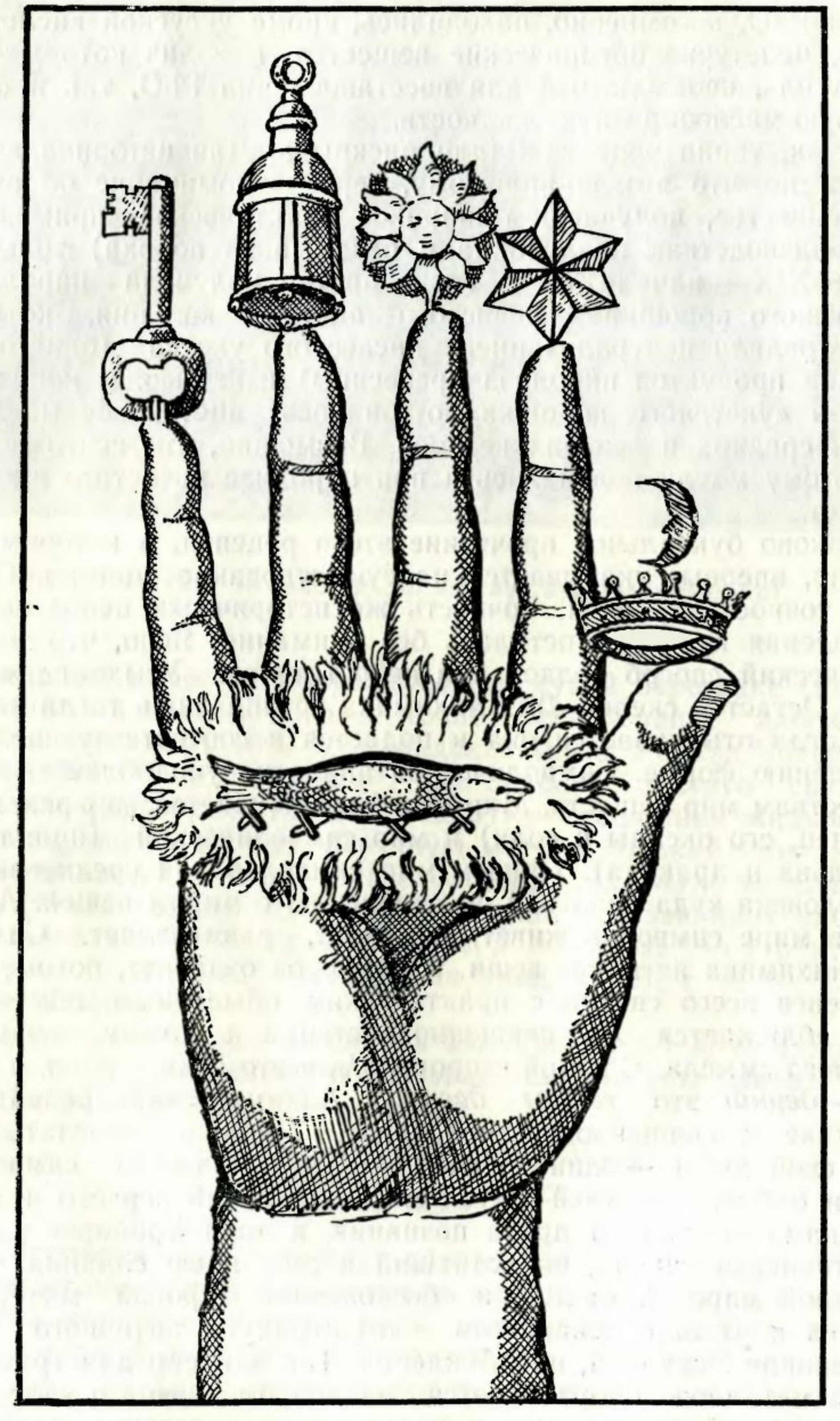


Рис. 9. «Рука философов». На пальцах находятся символы, обозначающие на большом — селитру; на указательном — железный купорос; на среднем — нашатырь; на безымянном — квасцы; на мизинце — поваренную соль; на ладони — ртуть в сере (рисунок взят из трактата алхимика XV—XVI столетия Иоанна Исаака Голланда).

хвост», символ-аллегория тотчас же предстает символом-метафорой. «Приключенческая» природа превращающихся металлов уподобляет эти металлы героям. Алхимические символы — это обыденный образ мышления средневекового алхимика. Алхимические золото и серебро — это астрономические Солнце и Луна. Тождество в этой аналогии не есть тождество по содержанию. Да, в золоте и серебре есть соответственно «солнечность» и «лунность», но полное тождество достижимо лишь в таинстве причащения, т. е. при помощи чуда. Тем не менее наглядные знания о Солнце (оно блестяще, немеркнуще) есть знания и о золоте — металле благородном, не подверженном коррозии. Разведение символа и предмета оборачивается в круговороте алхимической игры их сведением, слиянием в одном солнце-золоте, золоте-солнце, просто золоте. Реальный металл — единственная в этом ряду реальность для химика нового времени. Безликая реальность средневековья набирает силы, розовеет, пышет здоровым возрожденческим румянцем. Символ, напротив, тускнеет, оборачиваясь пустышкой из папье-маше. Символические ряды рассыпаются.

Мир духовный материализуется. Действенное вйдение мира преодолено не с помощью чуда, а с помощью иной, невозможной для средневекового мышления предпосылки — представления о качественной материальной однородности всего сущего. Но сама эта предпосылка — результат собственного преобразования западного средневекового мышления. Многократность алхимических «пресуществлений» сделала их обычными, уничтожив разрыв между Солнцем-золотом и Луной-серебром. Алхимик — соперник бога.

Улучшить природу свинца, например сделать его в конечном счете золотом, — дело, исполненное гордыни, и в этом тоже можно усмотреть движение «немощного» человека средних веков к «всемогущей» личности возрождения.

Когда же небесные и земные ряды, слившись, обернулись одной сплошной возрожденческой материальностью, для бога в изучении природы и вовсе не осталось места. Естествознание утверждается окончательно, необратимо.

ЧТО ЕСТЬ АЛХИМИЯ?

Называть алхимию лженаукой было бы несправедливо. Она никогда не была наукой, а именовала себя герметическим искусством. Уже в XIX в. такие ученые, как Ю. Либих, Д. И. Менделеев, М. Бертло, считали — не без основания — алхимию предшественницей химии.

Например, Д. И. Менделеев в своих лекциях по общей химии, читанных в 1880—1881 гг. слушательницам Высших женских курсов, отметил, что алхимикам «наука обязана первым точным собранием химических данных. Поверхностное знаком-

ство с алхимиками часто влечет за собой невыгодное о них мнение, в сущности весьма неосновательное... Только благодаря запасу сведений, собранных алхимиками, можно было начать действительные научные изучения химических явлений»[1].

Есть еще один подход к алхимии. Самый, пожалуй, решительный и смелый. Его очень хорошо сформулировал выдающийся немецкий химик конца XIX — начала XX столетия — Вильгельм Оствальд. Вот что он писал: «Мы привыкли теперь свысока, и даже с презрением, смотреть на опытные попытки средневековых ученых осуществить превращения неблагородных металлов в золото и серебро как на какое-то невообразимое заблуждение. Но на это мы имеем так же мало права, как, например, по отношению к современным попыткам искусственного получения белков. Ведь теоретическая точка зрения того времени была именно такова, что любому веществу подходящими операциями можно придать любое свойство, подобно тому, как теперь мы считаем возможным соединить каждый элемент с каждым из других... Искусственное получение золота для науки того времени было просто технической проблемой, какой для нашего времени является искусственное получение полимеров»[2].

По В. Оствальду выходит, что алхимия — та же химия. Получить из несовершенного металла совершенное, но рукотворное золото — все равно, что синтезировать белок или новый полимерный материал. Философский же камень — не что иное, как... катализатор.

Конечно, думать так, как В. Оствальд, — это значит пренебрегать неповторимостью, исторической уникальностью алхимии, модернизировать ее историю, подходить к ней с современными «химическими» мерками и, значит, поступить неисторично, не по-марксистски. Такой подход в значительной степени обеднил бы такое удивительное явление, каким была алхимия. Она достойна интереса сама по себе. Что же тогда она такое?[3]

Анализ рецепта алхимика Рипли продемонстрировал нам разносторонний и вместе с тем цельный характер алхимической деятельности. Она не наука, не искусство, не философия (языческая или христианская) и вместе с тем и то, и другое, и третье! Символ 🜍, обозначающий серу, обладал еще, говоря образно, синеватым серным пламенем и едким удушливым запахом горящей серы. Ведь треугольник, обращенный острием вверх, — это знак огня. Крест же — свидетельство несовершенства, бренности, нечистоты серы, а значит, и ее горючести. Современный символ для того, кто не знает основных понятий химии, лишь значок, первая буква латинского слова sulphur[1].

[1] Менделеев Д. И. Соч. М.—Л., 1949, т. 15, с. 357—358.

[2] Оствальд В. Эволюция основных проблем химии. М., 1909, с. 5.

[3] Подробнее об алхимии см.: Рабинович В. Л. Алхимия как феномен средневековой культуры. М., 1979.

Посвященный в тайны алхимического искусства тоже представал человеком многогранным, разносторонним, как и сама алхимия. Средневековый алхимик — экспериментирующий теоретик и ремесленник-эмпирик, философ и теолог, мистик и схоласт, художник и поэт, правоверный христианин и маг-чернокнижник... Вместе с тем алхимическая деятельность еще и христианская деятельность, определенным образом соответствующая характеру мышления европейского средневековья. И только одной своей частью (которую в чистом виде, если не искажать все явление в его цельности, выделить невозможно) алхимия обращена к химии — той частью, в которой она и «магическое» химико-техническое эмпирическое искусство, и теоретизирующая наука.

Алхимические сера и ртуть — древнегреческие иносказания начал-стихий: земли — огня, воды — воздуха. Но сера и ртуть — еще и вещества, которые можно нагревать, растирать, смешивать, перегонять, сплавлять, взвешивать. Это — путь к «рукотворному» преобразованию вещества. Алхимику ничего не стоит сказать, например, так: «Возьми три унции ртути и смешай их с пятью унциями злости». Смешение несмешиваемого — вещи и принципа — существенная особенность мышления алхимика, оперирующего с веществом и одновременно размышляющего над его природой в отличие от умозрительных рассуждений схоласта и опыта химика-ремесленника. В этом-то, пожалуй, и состоит главный урок средневековой алхимии, преподанный ею химии нового времени. Именно из такой алхимии, по выражению Ф. Энгельса, Роберт Бойль делает науку.

Итак, алхимия — неповторимая культурно-историческая реальность европейского средневековья, своеобразное, самостоятельное явление средневековой культуры. Алхимия предшествовала химии нового времени и на пути длиной в тысячу лет в конечном счете стала и ею, закономерно преодолев самое себя в своем собственном историческом движении.

А. Н. Шамин

ХИМИЯ СТАНОВИТСЯ НАУКОЙ

ХИМИЯ НАЧИНАЕТ СЛУЖИТЬ ЛЮДЯМ

Тысячелетняя история алхимии мало продвинула вперед химические знания. Алхимики так и не смогли объяснить, что является основой многообразия химических веществ. Тысячу лет

[1] Конечно, в контексте периодического закона Д. И. Менделеева и таблицы элементов за символом S стоит очень многое. Об этом говорят на уроках химии в средней школе.

они одинаково объясняли причину химических процессов. Трансмутация — превращение неблагородных металлов в золото — оставалась единственной практической целью алхимиков. В их лабораториях тоже почти ничего не менялось. Все те же печи, тигли, реторты, шлемы и алембики переходили от сирийских и александрийских магов к средневековым приверженцам «тайного», герметического искусства приготовления драгоценных металлов.

Мелкие короли и князьки — владетели обедневших государств и наделов разоренной войнами и эпидемиями Европы не оставляли алхимиков своим вниманием.

Во времена средневековья появились новые средства накопления богатств, гораздо более надежные в умелых руках мастеров и ученых. Все начиналось с малого, например с изобретения обыкновенной подковы. Она появилась в X в. и позволила использовать лошадь не только для верховой езды и перевозки клади, но и в сельском хозяйстве. Земледелие заметно оживилось. Через сто лет шейный хомут был заменен плечевым хомутом — сила упряжки увеличилась в четыре раза. В плуг стали запрягать несколько лошадей, а это обеспечило резкое увеличение энергии, подвластной человеку. Появился тяжелый плуг с железным лемехом. Он глубоко вспахивал землю, и урожаи возросли.

Человек не только использовал старые, но и подчинил новые источники энергии, гораздо более мощные, чем живая сила. Водяные и ветряные мельницы позволили использовать энергию ветра и воды в ремеслах и рождающейся промышленности. Это способствовало стремительному развитию металлургии. Старинные железоделательные горны раздувались мехами, которые приводили в движение люди или тягловый скот. Таким способом нельзя было получить достаточно высокую температуру (около 1100 — 1350°С). А точка плавления железа 1539°С. При более низких температурах из железной руды путем прямого ее восстановления углеродом можно было получать лишь губчатое железо или комок сваренных частиц железа, так называемую крицу. Обрабатывать такое железо ковкой было практически невозможно.

Но когда стали использовать мехи, приводимые в движение водой, были достигнуты температуры, при которых получали жидкий расплавленный металл. При этом обратили внимание на то, что при смешивании восстановленного жидкого железа с раскаленным углем образуется плавкий продукт — чугун, который стали применять для изготовления пушек и ядер, труб и посуды, плит и даже деталей машин. Чугун использовали и для получения из него чистого железа.

Развитие металлургии привело к накоплению химических знаний: о свойствах отдельных металлов, их сплавов, о процессах образования шлаков, о влиянии добавок на процесс выплав-





Рис. 10. Выплавка свинца.

ки металлов и сплавов. Все это содействовало созданию новой химии, основанной на результатах экспериментов, а не на умозрительных конструкциях. Значительное влияние на развитие химических знаний оказало также появление или совершенствование производств: ткачества и сукноделия (для материй было нужно много устойчивых красок), стеклоделия (впервые оно стало и производством и искусством). Раскрытие секретов изготовления цветной посуды и зеркал, пожалуй, как ничто другое, содействовало накоплению знаний о влиянии мельчайших добавок на конечный продукт. Сказочной красоты цветные витражи готических соборов до сих пор поражают воображение людей. Изобретение книгопечатания потребовало новых сплавов при изготовлении шрифтов для книг, а также прочных типографских красок. Создание производства пороха содействовало распространению огнестрельного оружия.

При этом исподволь развивалась новая традиция, значение которой было велико: стремление описать процесс так точно, чтобы его можно было снова воспроизвести когда угодно и кому угодно. Правда, первоначально знания металлургов Саксонии, Испании или Чехии, где рядом с рудниками возникали плавильни и литейни, или знания стеклодувов знаменитых фабрик Мурано около Венеции передавались от мастера к ученику в

виде устных рецептов и долгое время нигде не записывались. Это было связано и с желанием сохранить производственные тайны.

Общедоступные описания химических процессов и приемов различных производств распространились лишь в XV — XVI вв. уже в печатном, а не в рукописном виде. «Открытие Гутенберга обновило химическую литературу и не только по языку, но и по содержанию», — писал известный историк химии М. Джуа[1]. В течение немногих десятилетий вышли книги «Пиротехния» В. Бирингуччо (1540), «Двенадцать книг о металлах» Г. Агриколы (1530 — 1546), «Собрание сведений об искусстве крашения» Дж. Россети (1540), «Три книги о гончарном искусстве» Ч. Пиккольпассо (1548), «Гончарное искусство» Б. Палисси (1557 — 1580) и целая энциклопедия практических химических знаний «Натуральная магия» Дж. Делла Порта (1558). За ними появились книги Л. Эркера, Г. Энгельгардта фон Лохнейса, Л. Лемниса и др. Труды этих людей давали в руки человечества нечто гораздо более реальное, чем секреты приготовления искусственного золота. Все они умели делать реальные вещи, преображавшие жизнь миллионов людей. Их знания стремительно распространялись по Европе, а затем и по всему миру.

В 1529 г. В. Бирингуччо отлил во Флоренции огромную пушку весом 6 т и длиной 6,7 м. В молодости он объездил многие страны Европы, ознакомился с трудами сотен металлургов, свои знания свел в книгу «Пиротехния, или Огненное ремесло». Эта книга была первым описанием металлургических процессов, основанным на химических представлениях того времени. Правда, эти представления автор заимствовал из алхимической литературы. Но было одно важное отличие — химические знания В. Бирингуччо подчинил практике получения металлов и сплавов, производству зеркал, анализу руд, получению пороха и горючих смесей. Превращение неблагородных металлов в золото и все идеи, связанные с трансмутацией, были отвергнуты им как шарлатанство, не имеющее ничего общего с наукой.

В. Бирингуччо призывал бережно относиться к наблюдениям над различными явлениями, стремился к их точному описанию и объяснению без привлечения сверхъестественных сил. Поэтому он смог одним из первых сделать важное наблюдение, глубокое объяснение которого в дальнейшем привело к падению теории флогистона и позволило открыть А. Лавуазье законы новой химии. В. Бирингуччо заметил увеличение массы металлов при прокаливании.

В. Бирингуччо знал, что при прокаливании свинца его масса увеличивается. «Это кажется удивительным, — писал он, — если вспомнить свойство огня разрушать все тела с потерей

[1] Джуа М. История химии. М., 1970, с. 70.

вещества». И тут же пытается осмыслить замеченное явление: «Причину этого, быть может, следует искать в том, что природа элемента — огня соответствует тому положению, согласно которому все тяжелое стремится к середине, и что все тела тем тяжелее, чем они плотнее. Огонь, таким образом, вытесняет все водные и воздухоподобные части из смеси, образующей свинец, так как последний представляет собой плохо смешанный металл и закрывает поэтому все естественные его поры, где заключается воздух, который вследствие своей природной силы поддерживал свинец с известной легкостью в пространстве, а потому вся масса падает как мертвая и свинец от этого тяжелеет»[1].

С появлением книги В. Бирингуччо связано еще одно важное обстоятельство — она была написана на итальянском языке, а не по-латыни, как этого требовала научная традиция. Это была книга для всех желающих ознакомиться с приемами химической практики, а не для узкого круга приверженцев «тайной науки».

Еще более знаменитыми стали труды Георгия Агриколы (1494—1555). Настоящая его фамилия была Бауэр, что по-немецки означает «земледелец». «Агрикола» лишь перевод этого слова на латинский язык. Это была дань традиции средневековых ученых и врачей.

Агрикола по образованию был врач. Он знал, что в древности металлами и минералами пользовались как лечебными средствами. Поэтому он стал изучать их свойства и превратился в крупнейшего знатока металлургии и горного дела. Агрикола жил в Яхимове (в Чехии), а затем переехал в город Хемниц. В эпоху Возрождения это были крупнейшие центры горнорудной и металлургической промышленности. Опыт своей работы и наблюдений Агрикола собрал в огромном сочинении, названном «Двенадцать книг о металлах». Речь в ней шла, однако, о всей химической тех-



Рис. 11. Получение серной кислоты с помощью колокола в начале XVII века.

[1] Цит. по кн.: Фестер Г. История химической техники. 1938, с. 261.

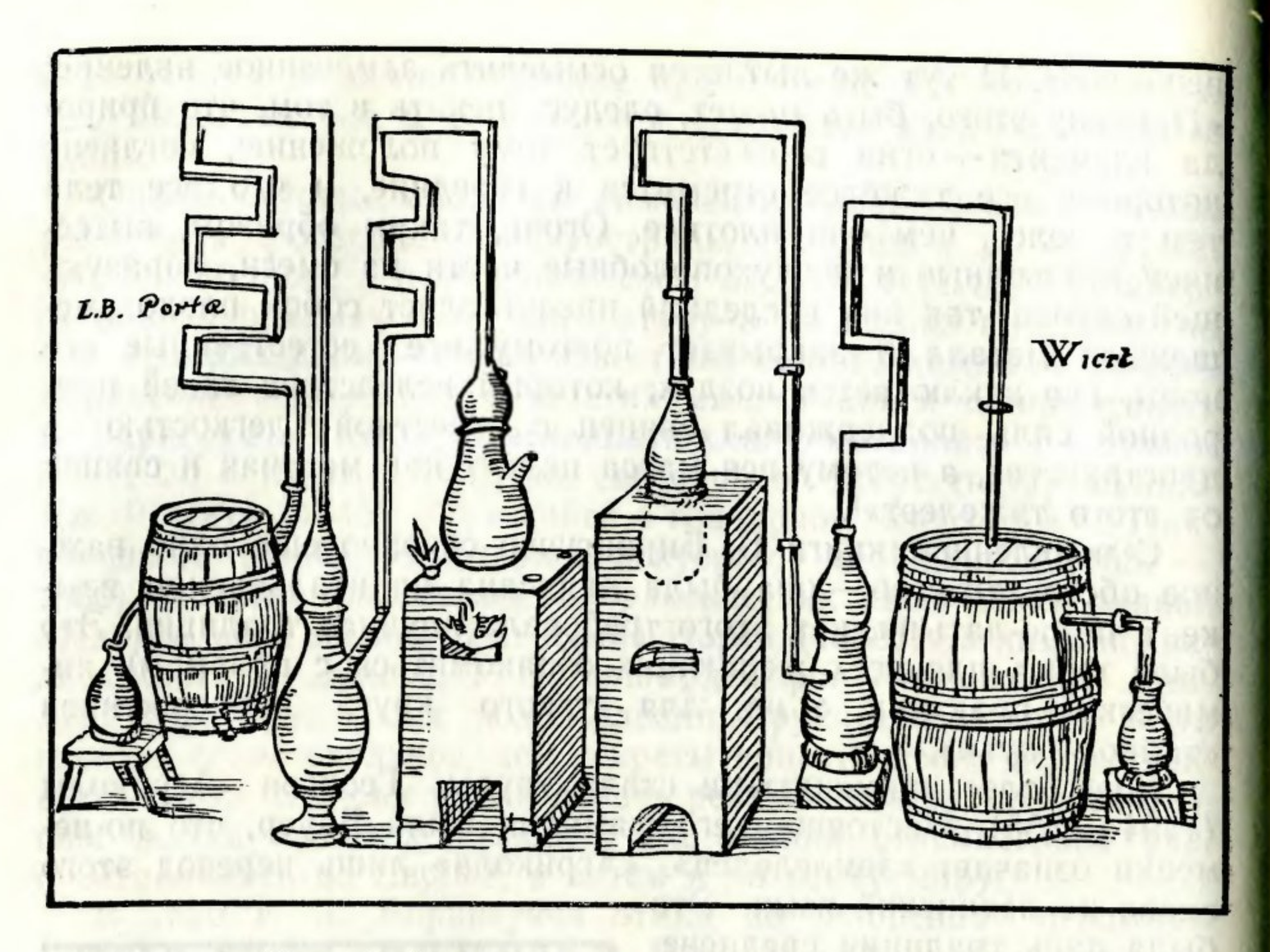


Рис. 12. Установки для дистилляции (XVI в.).

нологии XVI в. Книга была написана по-латыни, но сразу же оказалась переведенной на несколько языков. Почти сто лет она оставалась важнейшим руководством по химической технологии. А в это время химические производства развивались. Один из самых известных химиков своего времени — французский ученый Бернар Палисси (1510—1589) был большим знатоком не только керамического и фаянсового производств, но и способов получения минеральных веществ. Он понимал, что минеральные вещества необходимы для развития растений. Так постепенно накапливались химические знания.

Итогом химических знаний эпохи Возрождения можно назвать труды немецкого химика-самоучки Иоганна Рудольфа Глаубера (1604—1668). Он был и химиком, и врачом, основал несколько фабрик, где изготовлялись зеркала и посуда, но прославился и разбогател как фармацевт. Глаубер создал собственную лабораторию, где с несколькими помощниками разрабатывал и усовершенствовал способы получения различных неорганических веществ. Ему впервые удалось получить крепкие и сравнительно чистые соляную и азотную кислоты. Дымящаяся серная кислота долгое время носила его имя — ацидум глаубери. В остатках после отгонки кислот в процессе их получения он открыл соль, обладающую слабительным действием. Глаубер назвал ее «чудесной солью», но впоследствии эта соль

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ была названа глауберовой солью. Глауберова соль, или мирабилит, осаждается из вод залива Кара-Богаз-Гол, содержащих большое количество поваренной соли $NaCl$ и сульфата магния $MgSO_4$.

Р. Глаубер написал несколько книг, важнейшей из которых была книга «Новые философские печи»; в ней Р. Глаубер описал конструкции разнообразных разработанных им приборов и аппаратов.

В России в XVI и XVII вв. была организована Аптекарская изба, переименованная затем в Аптекарский приказ. Услуги приезжих алхимиков русские цари отвергали. Петр I говорил, что он принимал все научные предложения, кроме проектов алхимических, поскольку уверен был, что тот, кто выдает себя делателем золота, должен быть или обманщиком, или невеждой в химии. Значительно развилась в XVI в. русская металлургическая промышленность. В Туле, Кашире, на Урале и в Сибири работало несколько крупных железоделательных предприятий. Добывали и обрабатывали золото, серебро, медь, воздвигали домницы для выплавки чугуна. Литейное дело достигло очень высокого уровня. В 1554 г. в Москве была отлита боевая пушка массой 20 т, а отлитая в 1586 г. Андреем Чоховым Царь-пушка в 40 т была настоящим гигантом по сравнению с пушкой В. Бирингуччо. Литье русских мастеров достигало и высокой степени точности, что было новым и важным в литейном производстве.

ХИМИЯ И МЕДИЦИНА

Странная процессия вышла осенью 1526 г. на улицы старинного швейцарского города Базеля. Веселые студенты, окруженные толпой зевак, тащили на площадь старинные фолианты и пергаментные свитки. Возглавлял процессию громогласный человек, не то ученый, не то рыцарь. Это был новый профессор естественной истории славного Базельского университета, врач и химик Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм (1493—1541). Он называл себя Парацельсом, что по-латыни значило или «сверхблагородный», или «превосходящий Цельса» — знаменитого древнеримского врача.

Парацельс нес сжигать труды Гиппократа, Галена и Авиценны, заявляя, что «его башмаки больше смыслят в медицине», чем все прославленные греческие, римские и арабские врачи. Чем же прогневили древние авторитеты Парацельса, пророка новых учений?

Эпоха Возрождения принесла с собой новый интерес к трудам античных авторов, но интерес этот был критическим, в отличие от слепого поклонения авторитетам, характерным для позднего средневековья. Если философские споры вокруг наследия Аристотеля занимали лишь философов да теологов, то были и иные области, интерес к судьбам античного наследия в

которых был и более животрепещущим, и гораздо более широким. Первой среди таких областей была медицина. За прошедшие века античные методы борьбы с болезнями были дополнены многочисленными новыми средствами. Среди них были и настоящие ценные лекарства, в первую очередь различные неорганические химические вещества, были и шарлатанские снадобья. Но под их применение была подведена своеобразная «теоретическая» база.

Философский камень алхимиков, по их убеждению, был способен не только превращать металлы в золото, но и даровать вечную молодость и бессмертие. Философский камень был таким образом одновременно и лекарством от всех болезней — панацеей. Именно в этих представлениях надо искать корни нового направления химии — иатрохимии[1], или медицинской химии. Но иатрохимия очень стремительно ушла далеко вперед от алхимии — она перешла к попыткам объяснения причин и движущих сил химических процессов. Иатрохимия, так же как и практическая химия или техническая химия эпохи Возрождения, опиралась на практический опыт, наблюдения над проявлениями действий химических препаратов на жизненные процессы, а не только над окончательным лечебным эффектом. Но что самое важное, иатрохимики привнесли в химию важнейший элемент, без которого она не смогла бы превратиться в науку,— опыт, эксперимент, сначала качественный, а затем и количественный, основанный на точном измерении физических величин.

Основоположником иатрохимии и был Парацельс. Уже при жизни Парацельса окружали легенды. Говорили, что он может делать золото, предсказывать судьбу, а самое главное, исцелять все болезни. Даже его смерть была окутана тайной — уверяли, что он не умер, а стал молодым, открыв секрет панацеи. Считают, что рассказы о нем легли в основу легенды о докторе Фаусте. Однако достоверно лишь то, что Парацельс достиг большого успеха в лечении некоторых болезней, в том числе подагры и водянки, а также в применении лекарств, приготовленных химическим путем. Он ввел в употребление препараты сурьмы, мышьяка и ртути, а из органических препаратов — опия.

Сожжение Парацельсом древних медицинских книг в Базеле носило символический характер, так как многими положениями античной медицины он воспользовался. Гнев Парацельса был направлен не столько против античных врачей, сколько против тех из его современников, которые старались увековечить античные и средневековые догмы в медицине и препятствовали распространению новых теорий.

---

[1] От греческого слова «иáтрос» — врач. Термин «ятрохимия», который иногда употребляется, не совсем правилен, так как в слове «иáтрос» первые два слога всегда произносятся раздельно.

Парацельс создал свою, новую химическую теорию функций органов живого тела, объяснив все болезни нарушением нормального течения химических процессов. Правда, при этом он прибег к помощи фантастического представления о всеобщем «регуляторе» и «возбудителе» всех жизненных процессов, названном им «археем». Но управлял этот «архей» чисто химическими реакциями.

Парацельс ввел также новые представления об основных «элементах», из которых состоят все вещества. «Знайте, что все семь металлов рождены из троякой материи, а именно: из Меркурия, Сульфура и Соли, — писал Парацельс, — однако они отличаются друг от друга и имеют особую окраску. Таким образом, Гермес сказал вполне правильно, что все семь металлов были произведены и смешаны из трех субстанций; подобным же образом из этих же субстанций составлены тинктуры и философский камень. Он называл эти три субстанции: дух, душа и тело. Однако он не указал, каким образом это нужно понимать или что он мог предполагать под этим. Возможно, он знал о трех началах, но не высказал своего мнения об этом. Но для того, чтобы эти три различные субстанции, а именно дух, душа и тело, были правильно поняты, необходимо знать, что они обозначают не что иное, как эти же три начала: Меркурий, Сульфур и Соль, из которых образовались все семь металлов. Меркурий и есть «дух», Сульфур — «душа», а Соль — «тело»[1].

Парацельс с фантастическим рвением проповедывал свое учение. Им было написано множество книг: «О средствах и составах», «О минералах», «О происхождении природных тел», «О превращении природных тел» и др. Число его последователей было очень велико и росло с каждым годом.

Иатрохимия достигла расцвета в XVII в. Крупнейший иатрохимик этого времени — Иоганн Баптист Ван Гельмонт (1577—1644) был не менее известен, чем Парацельс. В отличие от Парацельса, который путешествовал, иногда отстаивал свои убеждения не только в научном диспуте[2], но и в поединке с противником с мечом в руке, Ван Гельмонт работал почти четверть века в собственной лаборатории в Вильворде близ Брюсселя. Только после смерти ученого его труды были изданы под названием «Заря медицины».

Представления Ван Гельмонта были также причудливы и запутаны, как и учения Парацельса: мистика, обломки алхимических учений, «архей», элементы Парацельса — все это переплеталось со здравыми суждениями, основанными на наблюдении и, что самое главное, на эксперименте.

Экспериментальная наука — порождение Нового времени.

---

[1] Цит. по кн.: Фигуровский Н. А. Очерки по истории химии. М., 1969, т. I, с. 145.

[2] Парацельс посетил и Восточную Европу. В Вильнюсе он принимал участие в диспуте с литовскими врачами и признал себя побежденным.

Эксперимент в физику ввел Галилео Галилей, а он был современником Ван Гельмонта. Почти одновременно с Ван Гельмонтом в Англии жил известный философ и ученый Фрэнсис Бэкон (1561—1626). Именно он в качестве основного научного метода предложил тщательно изучать явления с помощью опыта, эксперимента. Эксперимент и до Бэкона, Ван Гельмонта и Галилея использовался учеными, но был лишен главного — стремления дать воспроизводимое описание опыта, унифицировать его, а также четко сформулировать «вопрос к природе». Чаще алхимики просто пытались воспроизвести магические рецепты из древних трактатов. Фрэнсис Бэкон писал о таких опытах: «Если же кто-либо направит внимание на рассмотрение того, что более любопытно, чем здраво, и глубже рассмотрит работы Алхимиков и Магов, то он, пожалуй, придет в сомнение, чего эти работы более достойны — смеха или слез. Алхимик вечно питает надежду, и, когда дело не удается, он это относит к своим собственным ошибкам. Он обвиняет себя, что недостаточно понял слова науки или писателей, и поэтому до бесконечности повторяет опыт. Когда же в течение своих опытов он случайно приходит к чему-либо новому по внешности или заслуживающему внимание по своей пользе, он питает душу доказательствами этого рода и всячески превозносит и прославляет их, а в остальном хранит надежду. Не следует все же отрицать, что алхимики изобрели немало и одарили людей полезными открытиями»[1].

Под опытом Фрэнсис Бэкон подразумевал построенное по заранее обдуманному плану исследование — «вопрос к природе». И Ван Гельмонт одним из первых начал ставить именно такие опыты. Правда, иногда его эксперименты приводили к неправильным выводам, но это было следствием отсутствия верных теорий и объяснений некоторых основных химических закономерностей. Путь развития науки был таков — первые опыты должны были привести к накоплению эмпирического материала, фактов, обобщение и осмысливание которых должно было привести к рождению правильных теорий.

Опыты Ван Гельмонта с газами были одним из первых шагов к созданию таких теорий. Приведем один из его опытов: он сжег 62 фунта дубовых углей и получил лишь около 1 фунта золы. Его предшественники сказали бы, что «огонь разрушил уголь с потерей вещества». Но Ван Гельмонт собрал выделяющийся при горении вместе с дымом газ и показал, что это был уже известный ему вид «воздуха», образующийся при брожении вина или пива. Он назвал этот газ «лесным духом» или «угольным газом». Через сто пятьдесят лет «лесной дух» получил свое современное наименование — «углекислый газ». Да и само слово «газ» придумал Ван Гельмонт.

---

[1] Бэкон Ф. Новый органон. М., 1938, с. 69—70.

Но иногда опыты, хотя и тщательно задуманные, приводили к неправильным выводам. Так, Ван Гельмонт посадил в цветочный горшок с 200 фунтами прокаленной земли росток ивы в 5 фунтов и закрыл горшок крышкой, чтобы в него не попадало ничего постороннего. Затем в течение 5 лет он поливал иву водой и ежегодно взвешивал опадающие листья. Через пять лет он извлек дерево с корнями и, очистив их от земли, взвесил его. Ива вместе с опавшими листьями весила 169 фунтов и 3 унции. Таким образом вес (масса) ее увеличился более чем на 164 фунта. Земля в горшке почти не изменила своей массы. И Ван Гельмонт сделал вывод: ива выросла за счет воды, которой он поливал дерево. Значит, рассуждал он далее, вода может превращаться в твердые вещества, в «земли». Это был один из первых качественных и количественных опытов, но вывод его оказался неверен потому, что Ван Гельмонт забыл о воздухе — он ничего не знал о способности растения усваивать углерод из воздуха в процессе фотосинтеза. Не знал он и о том, что растение может усваивать азот из почвы.

Период иатрохимии — это переходный период в истории химии. Если в результате деятельности химиков-практиков (металлургов, стеклоделов, красильщиков и т. д.) накапливались рациональные знания, то иатрохимики открыли путь для совершенствования теории.

Впервые в химию вошел эксперимент, притом эксперимент количественный, — химики стали взвешивать вещества, измерять объемы газов. Эксперимент проложил путь к химическому анализу и изучению состава химических соединений. Были накоплены важные данные о природе щелочей и кислот, дано определение соли как продукта их взаимодействия. Это сделал Отто Тахений, последователь Ван Гельмонта. Однако интересы иатрохимиков, направленные в основном на приложение химии к медицине, не всегда способствовали развитию общих теоретических представлений о природе химических соединений и химических процессов. Мешали также остатки мистических алхимических верований и воззрений. Отдельные иатрохимики, например Франсуа Сильвий, пытались дать объяснения природе химических процессов, протекающих в живых организмах, с общих позиций, но фактов для таких обобщений химикам еще не хватало.

Однако именно из лабораторной практики иатрохимиков возникли те экспериментальные исследования, которые привели к созданию первых общих теорий химических процессов.

ОПЫТЫ РОБЕРТА БОЙЛЯ И ВОПРОСЫ РОБЕРТА ГУКА

Так часто бывает в истории науки: на развитие химии оказало решающее влияние изобретение, сделанное совсем в другой области. Однажды молодой английский ученый Роберт



Роберт Бойль (1627—1691).

Бойль купил книгу немецкого физика Гаспара Шотта. Книга носила необычное название — «О гидропневматическом механическом искусстве». Молодого англичанина особенно поразила одна глава, которая носила еще более занимательное название: «Новый магдебургский эксперимент, утверждающий пустоту, которую другие пытались опровергнуть, и выполненный благородным и достославным господином Отто Герике, вышеуказанного города консулом. Эксперимент, до основания объясненный, суждению со стороны ученых подвергнутый; подробно доводы сторонников пустоты и сторонников Аристотеля рассматривающий и доказательства первых предпочитающий».

В книге было описано, как бургомистр Магдебурга Отто фон Герике в 1654 г. создал насос, с помощью которого выкачал воздух из двух полых полушарий, которые после этого так прижимались друг к другу, что их не могли разорвать две восьмерки лошадей. Кроме этого, О. Герике поставил множество других опытов.

Роберт Бойль решил во что бы то ни стало повторить опыты О. Герике, а заодно, создав насос для откачивания воздуха, провести еще ряд опытов, уже химических по своей сути.

Р. Бойль был одним из самых проницательных ученых своего времени. Он был воспитан на трудах Галилея и убежден, что только физический эксперимент может дать ответ на самые важные проблемы химии. Седьмой сын из четырнадцати детей ирландского аристократа графа Корка, он не мог рассчитывать на получение большого наследства и громкого титула. После многих лет учения в различных университетах Европы и путешествий, во время которых он познакомился со многими выдающимися учеными своего времени, Р. Бойль поселился в Оксфорде и занялся исследованием физических и химических явлений. Он вступил в кружок единомышленников «Незримый колледж». Члены этого кружка собирались то в Оксфорде, то в Лондоне. 5 декабря 1660 г. члены «Незримого колледжа» основали Лондонское королевское общество.

Р. Бойль сделал для химии очень много. Прежде всего он сформулировал «идеологические» основы новой науки. Он считал, что химия должна быть отделена от алхимии и медицины

и иметь свои собственные задачи. В своей знаменитой книге «Химик-скептик» (1661) он сформулировал пять основных проблем химии своего времени:

1. Является ли огонь «универсальным анализатором» всех тел?

2. Являются ли продукты кальцинации (прокаливания) действительно элементами, или началами?

3. Может ли число веществ, которые принимаются в качестве элементов, или начал, действительно ограничено тремя, четырьмя или пятью?

4. Действительно ли существуют элементы «соль», «сера» и «ртуть», которые так называют?

5. Существуют ли вообще реальные элементы, или начала?

Этим вопросам Р. Бойль посвятил пять глав своей книги, которая в соответствии с традицией была построена как беседа между четырьмя учеными: Фемистом — последователем Аристотеля, Филопоном — сторонником Парацельса, Карнеадом, выражающим мнение самого Р. Бойля, и Элевтерием — беспристрастным арбитром.

В заключительной, шестой главе книги Р. Бойль на основании анализа споров между сторонниками важнейших направлений науки давал определение понятия «элемент»: «Я понимаю под элементами, в том смысле, как некоторые химики ясно говорят о принципах, определенные, первоначальные и простые, вполне несмешанные тела, которые не составлены друг из друга, но представляют собой те составные части, из которых составлены все так называемые смешанные тела и на которые последние в конце концов могут быть разложены» [1].

Р. Бойль насытил эти представления физическим содержанием, что было чрезвычайно важно, так как после этого открывалась возможность объяснения химических явлений с позиций физики. Свои представления об элементах Р. Бойль связал с корпускулярной теорией. Он считал, что именно корпускулы и являются физическими носителями элементарных свойств. Он писал: «Когда я говорю о корпускулах или мелких частицах тел, я не мыслю здесь непременно такие элементарные части, как землю и воду, или вещественные начала, как-то: соль, серу или ртуть, ибо здесь не в них дело»[2]. Р. Бойль считал, что элементов гораздо больше, чем три, четыре или пять. О задачах химии он писал: «Химики до сих пор руководствовались чересчур узкими принципами, не требовавшими особенно широкого умственного кругозора; они усматривали задачу в приготовлении лекарств, в извлечении и превращении металлов. Я смот-

---

[1] Цит. по кн.: Зубов В. П. Развитие атомистических представлений до начала XIX в. М., 1965, с. 255.

[2] Там же.

3—1213

рю на химию с совершенно другой точки зрения; я смотрю на нее не как врач, не как алхимик, а как должен смотреть на нее философ. Я начертал здесь план химической философии, который надеюсь выполнить и усовершенствовать своими опытами и наблюдениями. Если бы люди принимали успехи истинной науки ближе к сердцу, нежели свои личные интересы, тогда можно было бы легко доказать им, что они оказывали бы миру величайшие услуги, если бы посвятили все свои силы производству опытов, собиранию наблюдений и не устанавливали никаких теорий, не проверивши предварительно их справедливости путем опытным»[1].

Здесь мы снова возвращаемся к тому моменту, когда Р. Бойль решил повторить опыты Герике. Вместе со своим помощником Робертом Гуком ему удалось значительно усовершенствовать воздушный насос. Всасывание и выпуск воздуха производились через краны, которые попеременно то открывались, то закрывались. Насос был снабжен резервуаром из стекла, в который можно было помещать различные предметы, чтобы изучить их поведение в получаемой «пустоте».

Было поставлено много опытов. Р. Бойль и Р. Гук обнаружили, что при выкачивании воздуха из резервуара, помещенный в него высушенный овечий желудок с тщательно завязанными отверстиями раздувался, принимая форму шара. Вода в безвоздушном прстранстве как бы вскипала — из нее выделялись многочисленные пузырьки. Тиканье часов, помещенных в резервуар, становилось неслышным по мере выкачивания из него воздуха — звук в пустоте не распространялся. Вместе с тем магнит, помещенный в резервуар, притягивал иглу, поднесенную к нему снаружи, — на силу магнита пустота не влияла.

Но самыми интересными оказались опыты, требовавшие химических объяснений. Это были опыты, связанные с горением и дыханием. Оказалось, что в пустоте, даже самые горючие тела не горели, а жизнь становилась невозможной. Эти опыты были столь интересны, а главное, они открывали перспективы столь интересных и важных исследований, что Королевское общество поручило Р. Гуку составить список вопросов, которые можно было решить, экспериментируя с воздухом и «пустотой».

25 февраля 1663 г. Р. Гук огласил перечень вопросов, касающихся воздуха, ответы на которые можно было искать с помощью экспериментов. Этих вопросов было восемьдесят восемь. По существу, это была первая в мире научная программа экспериментальных исследований в области химии и биологии по определенной проблеме. Однако эти вопросы касались проблем и физики, и геофизики, и многого другого, что получило экспериментальное и теоретическое развитие в последующие триста лет.

[1] Цит. по кн.: Мейер Э. История химии, 1889, с. 86; Фигуровский Н. А. Очерк общей истории химии. М., 1969, т. I, с 213

Эти вопросы касались таких проблем: из какого вещества, или каких веществ состоит воздух? Если эти вещества твердые, то чем занято пространство между ними, пустотой или неким тонким жидким веществом — эфиром? Какова форма этих частичек? Как они возникают? Из чего? Как сохраняют свою форму и свойства? Чем воздух отличается от жидкостей?

Р. Гук интересовался тем, каково количество воздуха на земле, распределяется ли он неограниченно вверх или есть граница того, что мы теперь называем атмосферой. Ученый хотел знать: может ли воздух проникать в землю, воду и поры одушевленных и неодушевленных тел (растения, камня, рыб и т. д.)? Дышат ли рыбы? Смешивается ли воздух с кровью или жидкостями тела? Может ли он быть материальной причиной «животных духов»? (Это была дань «археям» Парацельса и Ван Гельмонта.) Он считал, что надо исследовать причины эластичности воздуха, экспериментально проверить, как воздух поддерживает тела птиц и какой груз и с помощью каких приспособлений можно поднять в воздух человека.

Важные для химии вопросы заключались в предложении экспериментировать с целью выяснения отношения воздуха к другим телам и химическим веществам. Он задумывался над вопросами: с какими веществами воздух способен соединяться и с какими — нет? Какова причина этого? Каково значение воздуха для животных? В чем причина и сущность дыхания? Какова польза дыхания для людей, животных, птиц, насекомых, рыб, червей? и т. п.

Р. Бойль экспериментировал. Он взвешивал запаянные сосуды после обжига в них различных тел. Эти эксперименты затем были объяснены и поняты М. В. Ломоносовым и А. Лавуазье. Р. Бойль открыл «различные виды воздуха». Его эксперименты были направлены на решение вопроса о составе воздуха и взаимодействующих с ним веществ. Он ввел в употребление слово «анализ», от греческого слова «аналюсис» — разложение.

В результате трудов Р. Бойля возникла новая концепция химического элемента. Его эксперименты наметили путь к созданию первых общехимических теорий, касающихся важнейшего процесса — горения. Фридрих Энгельс в «Диалектике природы» оценил вклад Р. Бойля в развитие естествознания следующими словами: «Бойль делает из химии науку»[1]. Это была справедливая оценка, но полностью превращение химии в науку — систему достоверных фактов, полученных экспериментальным пу-

[1] Энгельс Ф. Диалектика природы. М., 1969, с. 158.

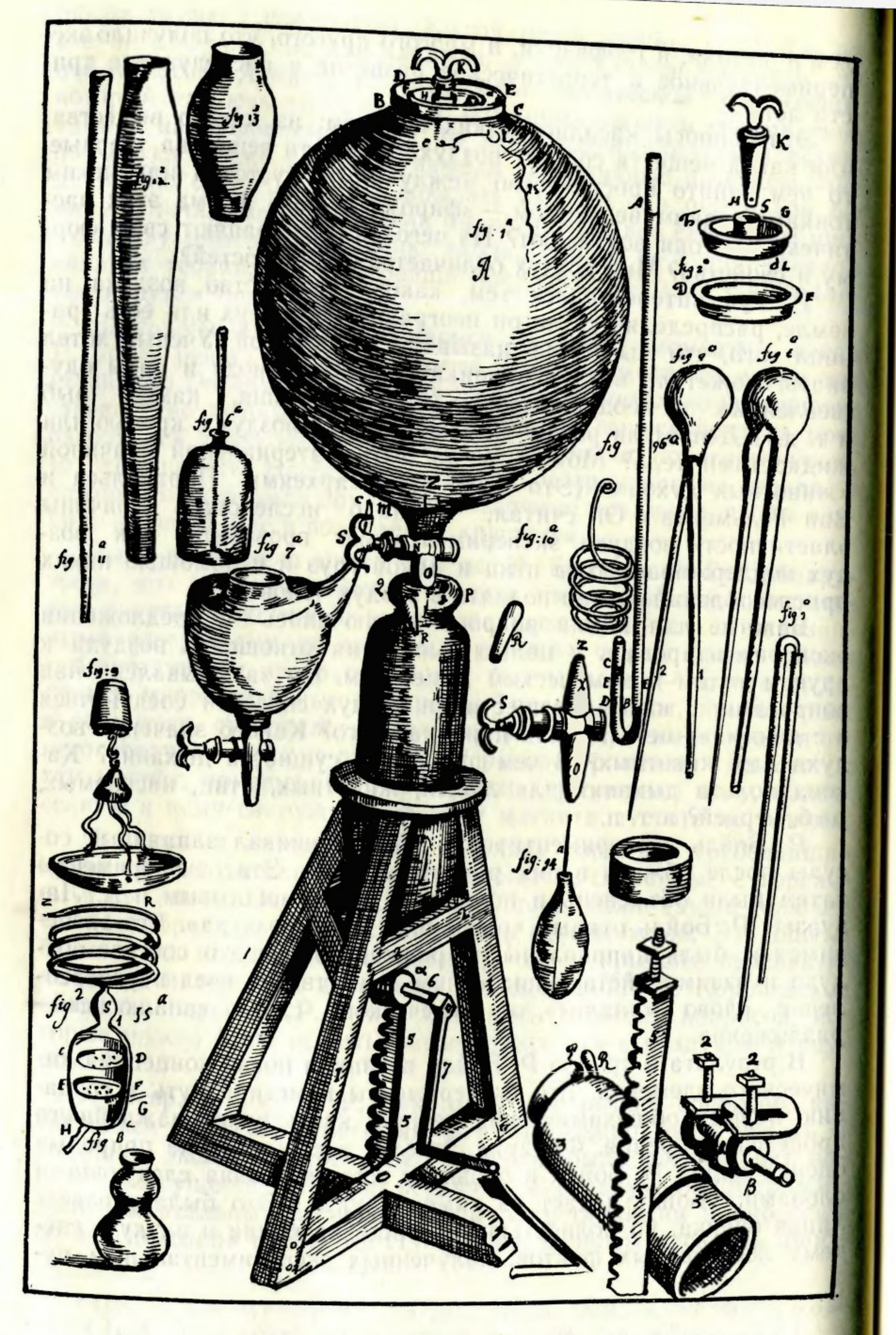


Рис. 13. Воздушный насос Р. Бойля.

тем и обобщенных с помощью теории — завершилось усилиями многих людей, последователей Р. Бойля, разрешивших первую важнейшую тайну химии — тайну горения и дыхания.

ТАЙНА ГОРЕНИЯ И ДЫХАНИЯ

До Роберта Бойля ученые не столько пытались проникнуть в тайну горения и дыхания (аналогия между этими процессами отмечалась с глубокой древности), сколько обходили ее. Античной натурфилософией огонь был отнесен к числу элементов. Этим наглухо закрывались все попытки рассматривать его как процесс, как химическое изменение горючих тел. Р. Бойль исключил огонь из списка элементов. Для него, его учеников и последователей стало ясно, что пламя — это лишь результат горения, таинственного процесса, которому ни античные ученые, ни алхимики, ни иатрохимики не дали объяснения. Ближе всего к познанию сущности горения приблизились химики-практики XVI—XVII вв., но и их вклад в решение загадки воплотился в основном в ряд более или менее верных наблюдений. Их трудами загадка процесса горения превратилась в важную практическую проблему. Необходимо было на научной основе объяснить процессы, происходящие при обжиге металлов или при выплавке металлов из руд. Врачи и физиологи считали, что решение загадки горения позволит понять и тайну дыхания, появление животной теплоты, роль воздуха в дыхании. Аналогия между этими процессами позволила накопить иатрохимикам, а также физиологам многочисленные данные о дыхании, но соединить их в стройную теорию они не могли. Все более и более крепло убеждение, что в этом помочь им может только химия. Широкую известность получили опыты Р. Бойля, помещавшего под стеклянный колпак свечу или птицу. При этом оказалось, что в воздухе, в котором горела и погасла свеча, животное дышать не может. Свеча же гасла, если ее вносили под колпак, где дышала и погибла от удушья птица. Интересные данные о дыхании были получены в результате опытов Р. Гука и Ричарда Лауэра. А Уолтер Нидхем пытался экспериментально доказать, что сущность дыхания состоит отнюдь не в химических процессах, а в механическом движении легких, как бы вентилирующих организм и охлаждающих кровь.

Одним из первых, кто заметил тропинку, ведущую к решению этих загадок, был В. Бирингуччо. А французский врач и химик Жан Рей экспериментально показал, что при прокаливании металла его масса увеличивается. В своих выводах относительно этого факта Ж. Рей пошел по правильному пути. Он писал: «Я отвечаю... что это увеличение веса происходит от воздуха, который в сосуде был сгущен, утяжелен и благодаря сильному и продолжительному жару печи стал как бы липким; этот воздух смешивается с окалиной (чему помогает частое

помешивание) и пристает к ее мельчайшим частицам, подобно тому как вода утяжеляет песок, который вы в нее бросаете и перемешиваете с ней»[1].

Эти выводы были сделаны в 1630 г. Через 35 лет Р. Гук попытался объяснить процесс горения, как своеобразное растворение вещества в некоем «всерастворяющем начале», содержащемся в воздухе.

Итог этим предварительным экспериментальным исследованиям горения подвел в своих работах английский врач и химик Джон Мэйоу. Он сделал очень важный шаг вперед, осмыслить и утвердить который смог лишь через сто лет А. Лавуазье.

Д. Мэйоу считал, что воздух не простое вещество, а сложная смесь. Он содержит какую-то составную часть — «селитряно-воздушный дух», присоединение которой к различным телам и составляет сущность горения. Но ранняя смерть Д. Мэйоу помешала ему развить и продолжить свои эксперименты, и они оказались забытыми.

Книга Д. Мэйоу, где он описал свои опыты, вышла в 1674 г., но за семь лет до этого был издан трактат немецкого врача и химика Иоганна Иоахима Бехера «Подземная физика». И. Бехер был человек, наделенный богатой творческой фантазией. Он дал оригинальное объяснение процессу горения: огонь вызывает разложение горящего тела с выделением так называемой «жирной земли» или каких-то «начал горючести». Идея И. Бехера была развита немецким ученым Георгом Эрнестом Шталем (1659—1734) на рубеже XVII и XVIII вв. в стройную теорию, получившую название «теории флогистона». Г. Шталь был первым ученым, который построил общехимическую теорию. Он свел в единую логическую систему множество разрозненных и иногда казавшихся противоречащими друг другу фактов и наблюдений о процессах горения. Г. Шталь стремился ответить на вопросы, которые интересовали уже древних авторов: почему одни тела загораются и горят очень легко (древесина, камфора, сера), тогда как другие невозможно заставить гореть? Почему при горении всегда выделяется теплота? Почему некоторые металлы (олово или цинк) после обжигания превращаются в порошки, совершенно непохожие на металлы? Все это очень близко соприкасалось с более общими вопросами о природе воздуха, поставленными Р. Гуком. Изучая полученные при прокаливании металлов порошки, Г. Шталь отнес их к разновидности тех «земель», которые алхимики, вторя Аристотелю, считали элементами. Поэтому он решил, что эти порошки более просто устроены, более «элементарны», чем исходный металл. Все это не противоречило представлению об огне, как «всеобщем анализаторе», всегда разрушающем сложные тела. В данном случае Г. Шталь к таким телам отнес металлы.

[1] Цит. по кн.: Фигуровский Н. А. Очерк общей истории химии. От древнейших времен до начала XIX века. М., 1969, с. 201.

Наблюдение было сделано верное, контрольные эксперименты были также задуманы правильно, но объяснение дано ложное. В этом и состояла самая крупная логическая ошибка Г. Шталя, которая привела к созданию неправильной теории. Исходным пунктом своих построений Г. Шталь принял положение И. Бехера о включении во все тела некоего «элемента», «начала горючести» и назвал его флогистоном (от греческого слова «флогистос» — горючий).

Г. Шталь считал, что при горении тела теряют флогистон. Этот процесс сопровождается выделением теплоты. Остаток после горения он назвал «землей» (более простое вещество, чем исходное горючее тело), и горение изобразил следующей схемой:

$$\text{горючее тело} \xrightarrow{\text{горение}} \text{земля} + \text{флогистон}$$

Можно представить и обратный процесс:

$$\text{земля} + \text{флогистон} \rightarrow \text{горючее тело}$$

Он рассуждал так: при обжиге металлов из них улетучивается флогистон. Но если образовавшуюся «землю» снова насытить флогистоном (например, смешивая «землю» с углем, богатым флогистоном, и пережигая смесь), то можно снова получить металл. Происходила как бы обратная обменная реакция.

Для доказательства правильности своей теории, Г. Шталь поставил опыт по «синтезу серы» (в соответствии с теорией флогистона горючая сера должна была быть сложным веществом): он нейтрализовал серную кислоту поташом и прокаливал образовавшийся сульфат калия с углем. В результате получалась «серная печень», т. е. смесь сульфидов калия. Из раствора этой «серной печени» действием кислот Г. Шталь получал серу. Он сделал из этого вывод, что сера состоит из «кислой части» (серной кислоты) и «горючего начала» (флогистона), которое попадало в серу из угля.

Теория флогистона была ошибочна, это доказал А. Лавуазье. Однако она сыграла положительную роль в развитии химии. Прежде всего это была первая единая теория, объясняющая процессы, которые раньше считали разнородными и вызывавшимися несхожими причинами. Великий русский химик Д. И. Менделеев в своих лекциях говорил, что «флогистическое учение обобщило множество реакций (окисления) и это было уже очень важным шагом в науке»[1]. Теория флогистона открыла путь для экспериментального изучения множества химических явлений. Поиски и попытки выделения флогистона привели к открытию хлора, водорода, кислорода. Началось изуче-

[1] Менделеев Д И. Избранные лекции по химии. М., 1968, с. 60.

ние состава воздуха. Но одновременно накапливались новые факты, которые не могли быть объяснены с позиций теории флогистона. Только в конце XVIII в. А. Лавуазье открыл, что процесс горения должен быть представлен другой схемой, отличной от схемы Г. Шталя:

горючее тело + кислород → оксид (земля флогистиков)

Этим А. Лавуазье открыл новую страницу в истории химии.

Однако господство теории флогистона продолжалось почти сто лет. Его поддерживали и пытались развивать большинство химиков, среди них Этьен Франсуа Жоффруа-старший — один из основоположников учения о химическом сродстве, Фридрих Гоффман, Андреас Сигизмунд Маргграф, Торберн Бергман и почти все химики, занимавшиеся изучением химии газов. Желание флогистиков выделить флогистон или определить его количественно привело к созданию качественного и количественного анализа (весового и объемного). Но аналитические работы и привели к накоплению новых фактов, вызвавших кризис теории флогистона.

Н. А. Фигуровский

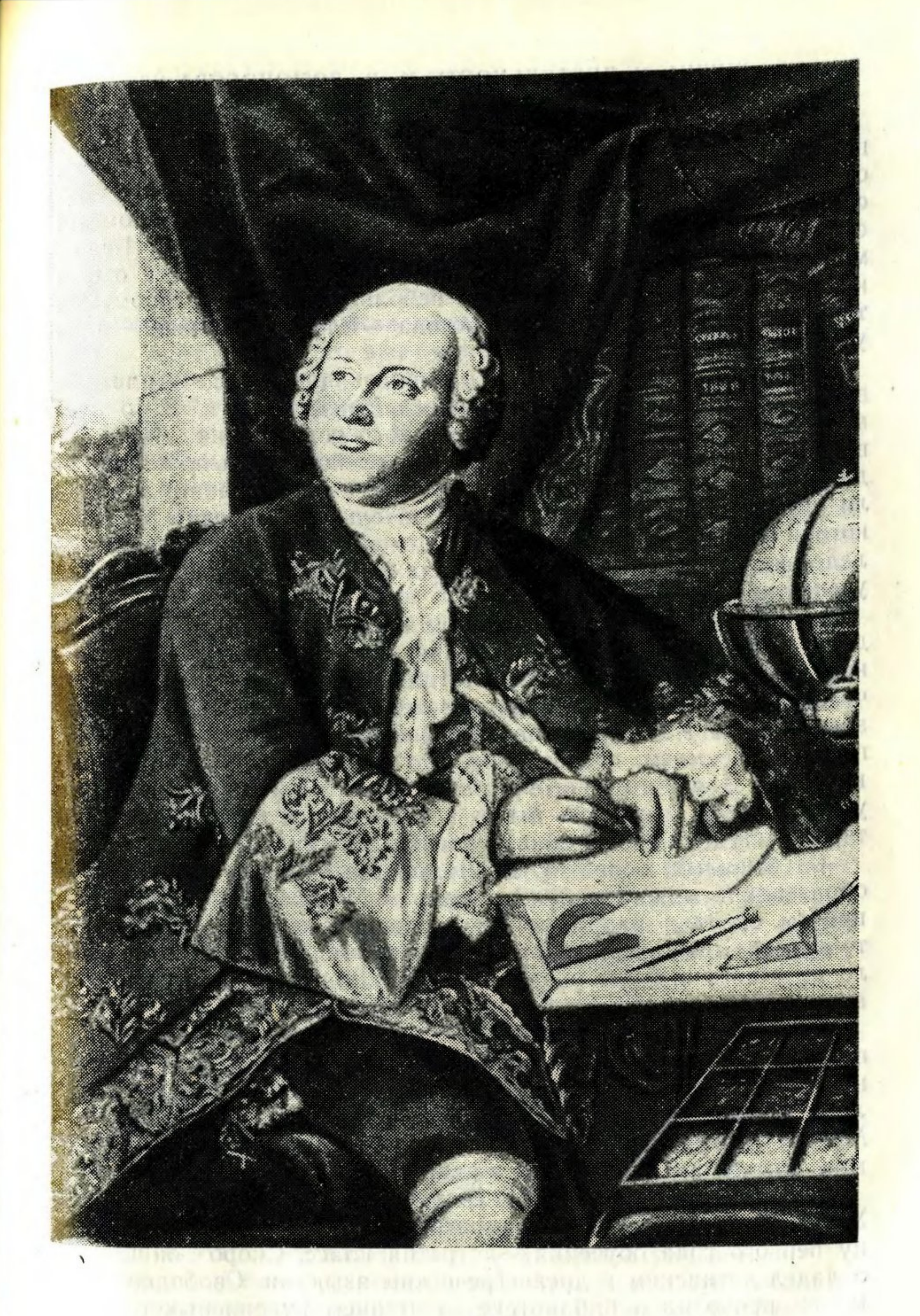
МИХАИЛ ВАСИЛЬЕВИЧ ЛОМОНОСОВ (1711 — 1765)

Научная и просветительская деятельность великого русского ученого Михаила Васильевича Ломоносова оставила глубокий след в истории нашей Родины.

От М. В. Ломоносова началось в России развитие естественных, технических и общественных наук. Великий русский поэт А. С. Пушкин писал о М. В. Ломоносове: «Соединяя необыкновенную силу воли с необыкновенною силою понятия, Ломоносов обнял все отрасли просвещения. Жажда науки была сильнейшей страстью сей души, наполненной страстей. Историк, ритор, механик, химик, минералог, художник, стихотворец — он все испытал, все проник...» [1].

Жизнь и деятельность М. В. Ломоносова — ярчайший пример беззаветного служения своему народу, неутомимого, разностороннего труда на благо Родины. Выходец из простой крестьянской среды, М. В. Ломоносов должен был преодолеть тысячи препятствий и преград на пути в науку и в борьбе за развитие научных исследований в нашей стране. В условиях самодержавно-дворянского строя того времени он был одинок в своих стремлениях и не получал никакой поддержки даже от своих коллег по Академии наук. Он мог лишь мечтать о том далеком времени, когда на его родной земле «произойдут бесчисленные Ломоносовы».

[1] Пушкин А. С. Полн. собр. соч. В 10-ти т. М., 1949, т. VII, с. 28.



Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765).

ЖИЗНЬ И ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ М. В. ЛОМОНОСОВА

Михаил Васильевич Ломоносов родился 8 (19 — нового стиля) ноября 1711 г. в деревне Денисовке (Мишанинской), недалеко от города Холмогоры Архангельской области. Отец его — Василий Дорофеевич — был крестьянином-помором и, помимо сельского хозяйства, занимался морским промыслом в Белом море и Ледовитом океане. Юношей Ломоносов вместе с отцом каждую весну уходил в море на небольшом судне на промысел трески и палтуса. Мать Ломоносова — Елена Ивановна — рано умерла.

Грамоте М. В. Ломоносов научился рано и в десятилетнем возрасте свободно читал церковнославянские книги. В то время в России было мало книг светского содержания. Лишь совершенно случайно в руки любознательного мальчика попали две книги, сыгравшие особую роль в его образовании. Это были «Арифметика, сиречь наука числительная» Леонтия Магницкого и «Словесная грамматика» Мелентия Смотрицкого. Впоследствии М. В. Ломоносов называл эти книги «вратами своей учености».

Самообразование давалось Ломоносову нелегко. Мачеха неодобрительно относилась к его занятиям. Будучи уже академиком, он вспоминал: «...имеючи отца, хотя по натуре доброго человека, однако, в крайнем невежестве воспитанного и злую завистливую мачеху, которая всячески старалась произвести гнев в отце моем, представляя, что я всегда сижу попусту за книгами. Для того многократно я принужден был читать и учиться, чему возможно было, в уединенных пустых местах и терпеть стужу и голод, пока я ушел в Спасские школы» [1].

От бывалых людей М. В. Ломоносов узнал, что настоящее образование можно получить лишь в Москве или Петербурге, причем сначала надо изучить латинский язык, на котором в те времена писались все ученые сочинения. Дома научиться было не у кого и после раздумья М. В. Ломоносов решил отправиться в Москву.

9 декабря 1730 г. тайком от отца он ушел из дома и навсегда покинул родные места. Более трех недель шел он за рыбным обозом, пока его взору не открылась древняя русская столица. Судьба ему благоприятствовала и вскоре после прихода в Москву он был принят учеником Славяно-греко-латинской академии, обычно именовавшейся в народе Спасские школы.

С большим старанием М. В. Ломоносов принялся за учебу. Уже через полгода, он был переведен во второй класс, а к концу первого года обучения — в третий класс. Скоро он вполне овладел латинским и древнегреческим языками. Свободное время он проводил в библиотеке за чтением рукописных русских

---

[1] Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. М.—Л., 1957, т. X, с. 481—482.

летописей и латинских книг философского и исторического содержания. Жил он во время обучения в Спасских школах впроголодь: «Имея один алтын (т. е. 3 копейки) в день жалованья, — писал он впоследствии, — нельзя было иметь на пропитание в день больше как на денежку хлеба и на денежку квасу, прочее — на бумагу, на обувь и на другие нужды. Таким образом жил я пять лет и наук не оставил» [1].

В 1735 г. М. В. Ломоносов перешел в последний класс академии. Оканчивающие это учебное заведение шли в попы, и перед Ломоносовым возникла такая же перспектива. Но судьба и здесь неожиданно его выручила. В Спасские школы пришло предписание — откомандировать в Петербург 20 наиболее способных учеников, которых намечалось подготовить для научной работы в Академии наук. М. В. Ломоносов был одним из самых способных учеников, и в январе 1737 г. он оказался в Петербурге в Академии наук.

М. В. Ломоносову, однако, не пришлось слушать лекции академических ученых. Как раз в это время Академия наук снаряжала научную экспедицию в Сибирь для поисков металлических руд и для изучения природы. Главным специалистом в экспедиции предполагалось назначить химика, знающего горное дело и металлургию, а также и минералогию. Но такого человека в России не нашлось. Пришлось обращаться в Германию, к ученому-химику и металлургу Ф. Генкелю, жившему в городе Фрейберге. На запрос Академии наук Ф. Генкель ответил, что и в Германии такого человека найти трудно и предложил командировать к нему во Фрейберг нескольких русских молодых людей для соответствующего обучения, с тем чтобы затем их послать в экспедицию. Академия наук согласилась с этим предложением, и было решено направить в Германию трех учеников Академической гимназии — Густава Райзера, Дмитрия Виноградова и Михаила Ломоносова, но прежде дать им общее образование в Марбургском университете и только после этого направить во Фрейберг к Генкелю.

Осенью 1736 г. командированные молодые люди отправились морем в Германию и через полтора месяца прибыли в Марбург к назначенному Академией наук их руководителю, известному физику и философу Христиану Вольфу. Занятия в Марбургском университете проходили успешно. В течение двух лет они овладели немецким языком и основами математических и физических наук. К концу обучения в университете М. В. Ломоносов и его товарищи представили в Петербург «пробные работы» — сочинения, по которым можно было судить, что изучавшиеся в Марбурге науки ими были хорошо усвоены.

Но не обошлось без осложнений. Академия наук неоднократно задерживала высылку денег на содержание и обучение

---

[1] Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. М., 1957, т. X, с. 479

студентов. Более года они принуждены были жить в долг. Лишь в 1739 г. деньги, наконец, поступили. Намеченный курс обучения в Марбурге был закончен, и студенты переехали в Фрейберг к Генкелю для дальнейших занятий.

Вновь начались напряженные занятия в химической лаборатории и на рудниках. М. В. Ломоносов явно выделялся своими способностями и знаниями среди своих товарищей. Он тщательно проштудировал многие известные в то время сочинения по химии и металлургии на различных языках. Первые месяцы обучения прошли нормально, но вскоре между студентами и их руководителем Ф. Генкелем начались трения.

После одного столкновения с Ф. Генкелем М. В. Ломоносов решил от него уйти и вернуться на родину. Он отправился пешком в Лейпциг в надежде разыскать там русского посланника, путешествовавшего тогда по Германии. Не застав дипломата в Лейпциге, М. В. Ломоносов следом за ним стал переходить из города в город, пережив по дороге множество приключений. Он побывал даже в Голландии, надеясь вместе с земляками-купцами вернуться на родину. Но знавшие его отца купцы отсоветовали ему возвращаться домой без разрешения. М. В. Ломоносов вернулся в Марбург и жил у знакомых. Здесь он женился. Только в 1741 г., наконец, он получил «ордер» о немедленном возвращении в Петербург и необходимые на дорогу деньги. 8 июня 1741 г. он прибыл в Петербург.

В Академии наук М. В. Ломоносов был принят хорошо, однако не получил никакого назначения, оставаясь на положении студента. На первых порах ему было поручено под наблюдением академика И. Аммана привести в порядок большую минералогическую коллекцию академии и составить ее каталог. М. В. Ломоносов успешно выполнил это поручение и через несколько лет каталог минералов был опубликован. В конце 1741 г. М. В. Ломоносов стал адъюнктом физического класса Академии наук. Он приступил к новым обязанностям, произвел несколько химических анализов с помощью простейших приспособлений. Одновременно он написал несколько диссертаций по теоретическим и прикладным вопросам химии. В это же время он начал работать над книгой «Первые основания металлургии или рудных дел», которая была завершена и опубликована несколько лет спустя. Кроме этого, М. В. Ломоносов работал над книгой «Руководство к риторике в пользу любителей сладкоречия».

Особенно плодотворными для научной деятельности М. В. Ломоносова в области химии и физики были 1744—1745 годы. Именно тогда были написаны диссертации «О нечувствительных частицах» (т. е. не ощущаемых органами чувств), «О действии химических растворителей», «О металлическом блеске» и др. Тогда же М. В. Ломоносов перевел с латинского «Экспериментальную физику» своего марбургского учителя Христиана

Вольфа. В эти же годы М. В. Ломоносов сделал первый набросок своей знаменитой диссертации «Размышления о причине теплоты и холода», которая была окончательно отредактирована в 1747 г. и через несколько лет опубликована на латинском языке.

Все эти большей частью теоретические диссертации представляют огромный историко-научный интерес. Однако, создавая их, молодой ученый ясно сознавал, что некоторые затронутые в его диссертациях вопросы и проблемы нуждаются в экспериментальной проверке в хорошо оборудованной химической лаборатории. Поэтому он неоднократно и настоятельно просил Академию наук о выделении средств на постройку лаборатории. В течение ряда лет эти просьбы оставались безуспешными.

Всесильный управитель Академии наук в то время И. Д. Шумахер всячески противился продвижению Ломоносова. В 1745 г. собрание Академии наук признало, что оно нисколько не сомневается в учености и способностях М. В. Ломоносова и что он вполне достоин профессорского звания, что было в то время равносильно званию академика. И. Д. Шумахер был против этого решения. Тайком от академиков он направил диссертации М. В. Ломоносова на отзыв к знаменитому математику, академику Л. Эйлеру, жившему в то время в Берлине, в надежде получить отрицательный отзыв. Но неожиданно для И. Д. Шумахера Л. Эйлер прислал блестящий отзыв: «Все сии сочинения не токмо хороши, но и превосходны, ибо они изъясняют физические и химические материи, самые нужные и трудные, кои совсем неизвестны... Я должен отдать справедливость г. Ломоносову, что он одарен самым счастливым остроумием для объяснения явлений физических и химических. Желать надобно, чтобы все прочие академии были в состоянии показать такие изобретения, которые показал г. Ломоносов»[1].

После этого М. В. Ломоносов был избран академическим собранием профессором химии, т. е. академиком. Он был первым избранным членом Петербургской Академии наук. Перед ним открывались широкие перспективы научной деятельности. В 1748 г. ему удалось, наконец, добиться отпуска средств на постройку химической лаборатории. Здание лаборатории было заложено 3 августа 1748 г., а весной следующего года лаборатория вошла в строй.

Начиная работу в этом первом в России научно-экспериментальном учреждении, М. В. Ломоносов хорошо понимал, что намечавшиеся им ранее исследования теоретического характера не будут ни поняты, ни оценены ни правительством, ни сенатом и даже большинством членов Академии наук. Поэтому

---

[1] Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. М.—Л., 1957, т. X, с. 573.

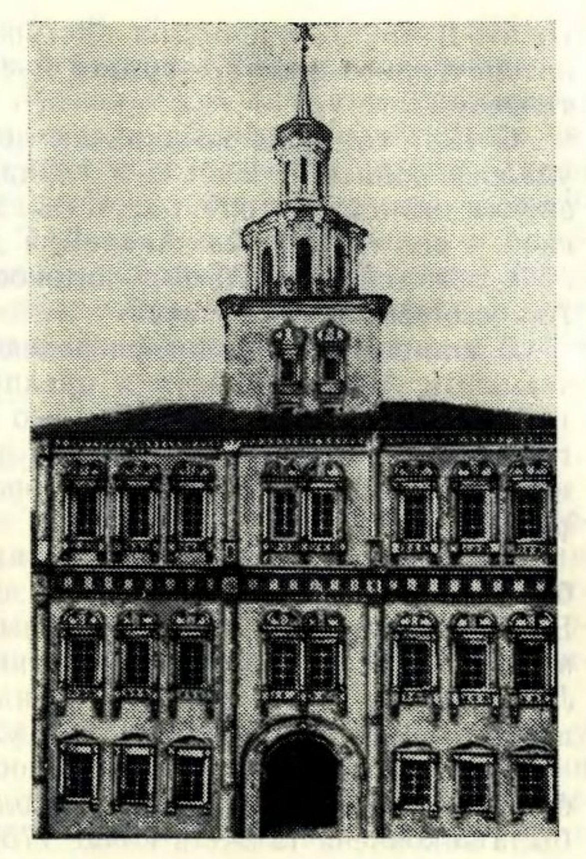
первые свои работы в лаборатории он посвятил разработке методов получения некоторых минеральных красок, ввозившихся в то время из-за границы. Одновременно М. В. Ломоносов занялся разработкой рецептур окрашенных в различные цвета стекол (смальт) с целью создания мозаичных картин. Эти работы потребовали больших усилий, но продвигались успешно, и идея ученого создать грандиозный памятник Петру I в Петропавловском соборе, который должен был состоять из шести огромных мозаичных картин, была одобрена властями.

Несмотря на успехи М. В. Ломоносова в его химических исследованиях и решении ряда задач большого экономического значения для России, при царском дворе его считали прежде всего поэтом и историком. При торжественных праздниках, особенно в дни рождения императрицы, когда устраивались иллюминации, от М. В. Ломоносова требовали сочинений надписей в стихах, од, адресов и т. д. Он должен был, кроме того, участвовать в редактировании различных изданий, правке переводов с иностранных языков, в сочинении служебных инструкций и других различных документов. Академия наук в свою очередь требовала от него выступлений на ежегодных торжественных собраниях с речами. М. В. Ломоносов был прекрасным оратором, слог его речей и сочинений был образцовым для того времени. Некоторые из произнесенных им торжественных речей представляют собой образцы ораторского искусства, в частности произнесенное им в 1751 г. «Слово о пользе химии» — патетический панегирик любимой науке (см. с. 87).

Начиная с 1750-х годов занятия М. В. Ломоносова становятся исключительно разнообразными. Он продолжает еще напряженную работу в химической лаборатории, причем, помимо работ над рецептурами окрашенных стекол, занимается и важными теоретическими вопросами. В 1752 г. он читает нескольким студентам Академического университета «Курс физической химии» и руководит их практическими занятиями. Между тем круг его обязанностей в других областях научной, административной и общественной деятельности быстро расширяется. Уже в 1752 г. М. В. Ломоносов убеждается, что в условиях небольшой химической лаборатории невозможно в короткий срок получить достаточное количество цветных стекол для задуманных им мозаичных картин. В 1753 г. он приступает к постройке стекольной фабрики в деревне Усть-Рудицы бывшего Копорского уезда. В то же самое время он занимается географическими, экономическими, историческими и литературными работами. Все это сильно отвлекало М. В. Ломоносова от основных занятий в химической лаборатории.

В начале 1750-х годов М. В. Ломоносов сблизился с И. И. Шуваловым — одним из приближенных царицы, изображавшим из себя покровителя наук. От него М. В. Ломоносов получал различные и разносторонние задания. В 1752 г. он

специально для И. И. Шувалова написал «Письмо о пользе стекла». В одном из писем к И. И. Шувалову в это время можно прочесть следующее: «...уповаю, что и мне позволено будет в день несколько часов времени, чтобы их вместо бильярду употребить на физические и химические опыты, которые мне не токмо отменою материи (т. е. переменою занятий. — *Н. Ф.*) вместо забавы, но и движением вместо лекарства служить имеют и сверх того пользу и честь отечеству, конечно, принести могут едва меньше ли первой»[1].


Рис. 14. Первое здание Московского университета в XVIII в. (на месте современного Исторического музея).

Несмотря на необходимость «разбрасываться» в своих занятиях М. В. Ломоносов продолжал еще различные естественнонаучные исследования. Вместе со своим другом, академиком Георгом Вильгельмом Рихманом, он увлекся исследованиями атмосферного электричества. Во время этих опытов 26 июня 1753 г. Г. Рихман погиб от молнии. Сам М. В. Ломоносов, также подвергавшийся во время опытов смертельной опасности, после гибели Г. Рихмана произнес на торжественном собрании Академии наук «Слово о явлениях воздушных, от электрической силы происходящих». Л. Эйлер писал по поводу этого «Слова»: «Сочинение г. Ломоносова... я прочел с величайшим удовольствием».

В 1754 г. М. В. Ломоносов разработал проект учреждения Московского университета и требовал от И. И. Шувалова, чтобы первый в России университет был организован по образцу лучших университетов Европы. Московский университет, с честью носящий имя своего великого основателя, был учрежден 12 января 1755 г.

Во второй половине 1750-х годов М. В. Ломоносов почти целиком переключился на работы в области гуманитарных наук. В 1755 г. вышла «Российская грамматика Михайла Ломоно-

[1] Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. М.—Л., 1957, т. X, с. 475.

сова». В это же время он выступил с другими сочинениями литературного жанра, написал две трагедии и несколько стихотворений.

С 1757 г., после нескольких лет борьбы, М. В. Ломоносову удалось добиться участия в управлении Академией наук. Президент назначил его «присутствовать в канцелярии академической и все текущие по Академии дела подписывать». Помимо этих обязанностей, М. В. Ломоносов взял на себя управление Академической гимназией.

С конца 1750-х годов он заведовал Географическим департаментом Академии наук и предпринял составление генеральной карты России. С этой целью он организовал сбор карт губерний и областей и планов городов. В эти же годы он выдвинул и обосновал идею о морском пути вдоль северных берегов Азии.

Авторитет М. В. Ломоносова как разностороннего ученого был уже весьма высок в образованном русском обществе. В 1757 г. вышло «Собрание разных сочинений в стихах и прозе господина коллежского советника и профессора Михайла Ломоносова». В эти же годы он написал «Древнюю российскую историю», которая вышла в свет уже после смерти ученого.

Как художник М. В. Ломоносов прославился созданием большой мозаичной картины «Полтавская баталия», которая была закончена также в конце 1750-х годов. Поднимаясь по парадной лестнице старинного здания Академии наук в Ленинграде, посетители с удивлением и восторгом рассматривают это творение М. В. Ломоносова. В центре картины на фоне Полтавской битвы изображен на коне Петр Великий в окружении своих сподвижников.

Напряженная разносторонняя деятельность М. В. Ломоносова скоро привела к ухудшению его здоровья. Но и последние годы его жизни, когда он часто болел, были насыщены разнообразными научными и административными занятиями. В 1760 г. он выступил с речью на торжественном собрании Академии наук «Рассуждение о твердости и жидкости тел». 3 мая 1761 г. он наблюдал прохождение Венеры через диск Солнца и обнаружил наличие атмосферы на Венере. Как управляющий Географическим департаментом, М. В. Ломоносов представил в сенат большой доклад с предложением организовать горно-геологическую разведку в стране, настоял на объявлении Академией наук конкурса на разработку наилучших способов обогащения руд и выплавки металлов. М. В. Ломоносов предложил ряд мероприятий, направленных на борьбу с повальными болезнями среди населения. Сочинения М. В. Ломоносова, в том числе и естественнонаучные, получили широкую известность не только в России, но и за рубежом. Как выдающийся ученый, он был избран членом Стокгольмской и Болонской Академий наук.

В последние годы жизни М. В. Ломоносов тяжело болел и мог работать лишь урывками. 4 апреля 1765 г. он скончался.

Оставшиеся после него бумаги были опечатаны и долгое время оставались недоступными для исследователей. Лишь через 100 лет после смерти часть ломоносовского архива стала доступной для ознакомления ученых. Многие бумаги и документы, оставшиеся после М. В. Ломоносова, перешли к его родственникам и различным лицам и в значительной части были утрачены. Полное академическое собрание сочинений М. В. Ломоносова в десяти томах[1] было издано лишь в советское время (1950—1957).

ТРУДЫ М. В. ЛОМОНОСОВА ПО ХИМИИ И ФИЗИКЕ

Научная, литературная и общественно-просветительская деятельность М. В. Ломоносова продолжалась лишь немногим более 20 лет. Но за эти годы великий ученый выполнил гигантскую работу в самых разнообразных областях науки. М. В. Ломоносов был ученым-энциклопедистом, или, как тогда говорили, «полигистором».

При всем разнообразии деятельности М. В. Ломоносова у него была наиболее любимая область — исследования по химии и физике. Его статьи и диссертации в этой области показывают, что с первых шагов самостоятельной деятельности он обнаруживает вполне сложившееся научно-материалистическое миропонимание. Уже в первом наброске «Заметки по физике» (1741—1743) М. В. Ломоносов сформулировал основные положения своего восприятия явлений природы. Он противник догматических неподвижных основ науки, убежденный сторонник опытного исследования. «Один опыт, — писал он, — я ставлю выше, чем тысячу мнений, рожденных только воображением. Но считаю необходимым сообразовать опыт с нуждами физики»[2].

Основой научного мировоззрения М. В. Ломоносова была, по его выражению, «корпускулярная философия». Еще за несколько веков до нашей эры греческие философы Левкипп и Демокрит провозгласили, что все тела состоят из малых неделимых частиц — атомов. С тех пор атомистика стала основой материалистического мировоззрения. Она подвергалась гонениям со стороны идеологов всех религий и в конце концов в средние века оказалась на положении ереси, противоречащей библейским доктринам о сотворении мира богом.

Возрождение атомистики относится к эпохе первой научной революции в XVII в. Она предстает перед нами в учениях Гас-

[1] В настоящее время печатается 11-й, дополнительный том сочинений и документов М. В. Ломоносова.

[2] Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. М.—Л., 1950, т. I, с. 125.

сенди, Декарта, Бойля и других философов и ученых под названием корпускулярной теории («корпускула» — уменьшительное от латинского «корпус» — тело). М. В. Ломоносов был убежденным сторонником и пропагандистом корпускулярной теории. «Если бы я захотел читать, — писал он, — не зная букв, это было бы бессмыслицей. Точно так же, если бы я захотел судить о явлениях природы, не имея никакого представления о началах вещей, это было бы такой же бессмыслицей» [1].

Свои взгляды о корпускулярном строении вещества М. В. Ломоносов изложил в нескольких диссертациях. В отличие от своих предшественников он не ограничивался чисто натурфилософскими утверждениями, провозглашая, что все тела состоят из атомов, а развил по существу законченную и стройную атомно-молекулярную теорию, указав, что все вещества состоят из корпускул, которые в свою очередь построены из атомов. Эта теория составляет основу его «системы корпускулярной философии» — цельного научного мировоззрения, о чем он писал в своем знаменитом письме к Л. Эйлеру 5 июня 1748 г.[2].

«Система корпускулярной философии» М. В. Ломоносова включала, помимо атомно-молекулярной теории, и кинетическую теорию материи, т. е. допущение, что частицы, составляющие тела, находятся в непрерывном вечном движении: поступательном, колебательном и вращательном. И наконец, с самого начала своей научной деятельности М. В. Ломоносов руководствовался как аксиомой принципом сохранения вещества и движения (силы). Этот принцип составлял также неотъемлемую часть «системы корпускулярной философии».

Принцип сохранения вещества и движения М. В. Ломоносов высказывал в своих диссертациях и научных заметках многократно[3]. Наиболее известна формулировка этого принципа, приведенная М. В. Ломоносовым в упоминавшемся письме к Л. Эйлеру: «Но все встречающиеся в природе изменения происходят так, что если к чему-либо нечто прибавилось, то это отнимается от чего-то другого. Так, сколько материи прибавляется к какому-либо телу, столько же теряется у другого, сколько часов я затрачиваю на сон, столько же отнимаю от бодрствования и т. д. Так как это всеобщий закон природы, то он распространяется и на правила движения: тело, которое своим толчком возбуждает другое к движению, столько же теряет от своего движения, сколько сообщает другому, им двинутому»[4].

---

[1] Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. М.—Л., 1950, т. I, с. 145.

[2] См.: Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. М. — Л., 1957, т. X, с. 439, 451.

[3] См.: Фигуровский Н. А. Труды М. В. Ломоносова по химии и по физике. — В кн.: Ломоносов М. В. Избранные труды по химии и физике. Сер. «Классики науки». М., 1961, с. 396—407.

[4] Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. М. — Л., 1951, т. II, с. 183—185.

Первая часть всеобщего закона сохранения вполне понятна. Принцип сохранения вещества сам собою очевиден. Многократно этот принцип высказывался и до М. В. Ломоносова. Он фигурирует, например, в древней естественнонаучной поэме Лукреция «О природе вещей». Но то, что М. В. Ломоносов вновь формулирует этот принцип в середине XVIII в., весьма знаменательно. Дело в том, что на основе господствовавшей тогда теории флогистона горение объяснялось потерей горящим телом флогистона. При этом полностью игнорировалось, что в результате горения или, например, окисления металла масса горящего тела увеличивается. Флогистики пренебрегали этим фактом. И таким образом М. В. Ломоносов, формулируя принцип сохранения вещества, выступает как противник флогистического объяснения горения.

Большой интерес представляет вторая часть формулировки М. В. Ломоносова, где говорится о сохранении движения (собственно «силы»). Формулируя всеобщий закон сохранения вещества и движения, в 1760 г. в диссертации «Рассуждение о твердости и жидкости тел» М. В. Ломоносов пишет между прочим: «...тело, движущее своею силою другое, столько же оныя у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает».

Известно, что закон сохранения энергии (термин «энергия» был введен в XIX в. взамен слова и понятия «сила») был открыт в 40-е годы XIX в., после того как были установлены механический эквивалент теплоты и другие эквиваленты энергии. Однако М. В. Ломоносову принадлежит заслуга провозвестника закона сохранения энергии.

На основе своей «системы корпускулярной философии» М. В. Ломоносов объяснил различные химические и физические явления и в целях экспериментального подтверждения своих взглядов выполнил ряд исследований. Он начал прежде всего с изучения явления горения, поставив ряд опытов по кальцинации металлов (кальцинация — обжиг металлов на воздухе, с образованием оксида, или, как тогда говорили, «извести». Полатыни известь называется «калькс»). В дальнейшем он перешел к изучению процесса растворения металлов в кислотах. Результаты этих замечательных исследований были изложены в нескольких диссертациях: «О действии химических растворителей вообще», «О светлости металлов», «Размышления о причине теплоты и холода» и др.

В химическом отношении все эти диссертации представляют не что иное, как атаку на господствовавшую в то время в науке теорию флогистона. М. В. Ломоносов подвергает резкой критике все учение о так называемых «невесомых жидкостях» и особенно учение о тепловой жидкости (теплороде) и «огненной материи». С другой стороны, допуская существование флогистона (никем в то время не опровергнутого), М. В. Ломоно-

сов при изучении свойств металлов, их блеска пытался путем кальцинации и растворения металлов в кислотах выделить свободный флогистон, уверенный в том, что, если флогистон действительно существует, он должен быть материальным телом.

В своей классической диссертации «Размышления о причине теплоты и холода» М. В. Ломоносов на основе системы корпускулярной философии подвергает сомнению взгляды знаменитого английского физика Р. Бойля, который считал причиной увеличения массы металлов при их кальцинации присоединение «огненной материи».

Критикуя взгляды Р. Бойля об «огненной материи» и ее материализации в процессе обжига металлов, М. В. Ломоносов писал: «Почти все опыты его (Бойля. — *Н. Ф.*) над увеличением веса при действии огня сводятся к тому, что весом обладают либо части пламени, сожигающего тело, либо части воздуха, во время обжигания проходящего над прокаливаемым телом»[1]. Впоследствии М. В. Ломоносов экспериментально проверил выводы Р. Бойля. В своем отчете о занятиях за 1756 г. он писал: «...деланы опыты в заплавленных накрепко стеклянных сосудах, чтобы исследовать, прибывает ли вес металлов от чистого жару: оными опытами нашлось, что славного Роберта Бойля мнение ложно, ибо без пропущения внешнего воздуха вес сожженного металла остается в одной мере»[2].

Впервые в истории науки М. В. Ломоносов дает доказательства существования температуры абсолютного нуля, исходя из объяснения явления теплоты, как следствия движения корпускул. Основываясь далее на законе сохранения движения, он приходит к важному выводу о невозможности передачи теплоты от менее нагретого тела к более нагретому: «Холодное тело В, погруженное в тело А, очевидно, не может воспринять большую степень теплоты, чем какую имеет А». Далее он постулирует, что интенсивность теплового движения корпускул может быть сколь угодно высокой. «Наоборот, то же самое движение может настолько уменьшиться, что тело достигнет наконец состояния совершенного покоя, и никакое дальнейшее уменьшение движения невозможно. Следовательно, по необходимости должна существовать наибольшая и последняя степень холода, которая должна состоять в полном прекращении вращательного движения частиц»[3].

М. В. Ломоносов не имел возможности противопоставить господствовавшей в его время теории флогистона другую, рациональную теорию горения. Он не мог знать еще о существовании кислорода, открытого через 10 лет после его смерти.

[1] Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. М.—Л., 1951, т. II, с. 47.
[2] Там же, 1957, т. X, с. 392.
[3] Там же, 1951, т. II, с. 47.

Однако он настойчиво стремился выяснить истинную причину блеска металлов и изучал процессы, при которых блеск утрачивается, пытаясь найти антифлогистическое объяснение этих явлений или же подтвердить существование флогистона не как невесомого флюида, а как материального тела. Изучая превращения меди, железа и других металлов при действии кислот, М. В. Ломоносов обнаруживает выделение газа при растворении металлов в соляной кислоте, собирает эти газы в бычий пузырь (точно так же, как это делали впоследствии Дж. Пристли и Г. Кавендиш) и исследует их физические свойства. После множества опытов М. В. Ломоносов получил при действии соляной кислоты на железо газ, который по свойствам (легкости и горючести) напоминал гипотетический флогистон. «При растворении какого-нибудь неблагородного металла, — писал он, — особенно железа в кислотных спиртах (т. е. в кислотах. — *Н. Ф.*), из отверстия склянки вырывается горючий пар, который представляет собой не что иное, как флогистон»[1].

Более чем через двадцать лет (уже после смерти М. В. Ломоносова) этот же опыт был поставлен английским ученым Г. Кавендишем, не знавшим о работах великого русского ученого. Исследование Г. Кавендиша (он пришел к тем же самым выводам, что и М. В. Ломоносов о флогистоне — водороде) произвело сенсацию в ученом мире. Работа же М. В. Ломоносова осталась незамеченной. Очевидно, слишком рано им были высказаны взгляды, для признания которых еще не наступило время.

Диссертации М. В. Ломоносова о растворимости металлов и о металлическом блеске важны и в другом отношении. В них впервые в истории науки рассмотрен механизм растворения металлов в кислотах, а также и солей в воде и установлено различие механизма обоих процессов. М. В. Ломоносову принадлежат и другие многие заслуги в области экспериментальной химии. Он проделал кропотливые работы по анализу солей, руд и минералов, по разработке рецептур минеральных красок, окрашенных в различные цвета стекол и т. д. В своей химической лаборатории ученый впервые прочитал студентам Академического университета курс физической химии, оставив нам конспекты лекций и отдельные главы незаконченного учебника физической химии. М. В. Ломоносов был страстным пропагандистом химии. В своей знаменитой речи на торжественном заседании Академии наук «Слово о пользе химии» он высказал замечательные мысли о научном и практическом значении химии и о задачах химиков-исследователей.

Не менее широка и значительна вторая сторона деятельности М.В. Ломоносова — в области гуманитарных наук. Его выда-

[1] Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. М.—Л., 1950, т. I, с. 399.



Рис. 15. Памятник М. В. Ломоносову у нового здания Московского государственного университета на Ленинских горах.

ющиеся труды по языкознанию, поэзии, литературе, истории, географии, экономике составили эпоху в возникновении и развитии всех этих наук в нашей стране. М. В. Ломоносов был крупнейшим организатором науки и образования. Результат его усилий и настойчивости — славный Московский университет. Вся деятельность М. В. Ломоносова и его роль в научном и культурном развитии России справедливо оценивается как «университет» для передового русского общества. Недаром А. С. Пушкин писал: «Ломоносов был великий человек... Он создал первый университет. Он, лучше сказать, сам был первым нашим университетом».

Разносторонняя и многогранная деятельность М. В. Ломоносова не была оценена в должной степени его современниками. Только в годы Советской власти потомки великого ученого оценили все величие крупнейших научных и других заслуг этого гиганта мысли, самобытного русского ученого-просветителя.

Сотни школ, библиотек и других культурных учреждений страны, прежде всего Московский государственный университет, носят ныне имя великого Ломоносова. Его необъятный гений, горячая любовь и преданность Родине и своему народу, его непримиримость к реакционерам и мракобесам, к «недругам русской науки» и просвещения являются для нас вдохновляющим примером в нашей работе на благо Родины. Советская наука, ставшая знаменем подлинного прогресса, осуществления самых смелых мечтаний человеческого разума, свято чтит научные и патриотические традиции, основанные М. В. Ломоносовым.

Краеугольные камни нашей отечественной науки были заложены М. В. Ломоносовым. Вот почему нам, далеким потомкам М. В. Ломоносова, дорого и близко его имя, его славные дела и дерзновенные мечтания.

М. В. Ломоносов

СЛОВО О ПОЛЬЗЕ ХИМИИ, В ПУБЛИЧНОМ СОБРАНИИ ИМПЕРАТОРСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК СЕНТЯБРЯ 6 ДНЯ 1751 ГОДА, ГОВОРЕННОЕ МИХАЙЛОМ ЛОМОНОСОВЫМ[1]

Учением присбретенные познания разделяются на науки и художества. Науки подают ясное о вещах понятие и открывают потаенные действий и свойств причины; художества к приумножению человеческой пользы оные употребляют... Науки худо-

[1] См.: Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. М.—Л., 1951, т. II, с. 345—369.

жествам путь показывают; художества происхождение наук ускоряют. Обои общею пользою согласно служат. В обоих сих коль велико и коль необходимо есть употребление Химии, ясно показывает исследование Натуры и многие в жизни человеческой преполезные художества...

Натуральные вещи рассматривая, двоякого рода свойства в них находим. Одно ясно и подробно понимаем; другие хотя ясно в уме представляем, однако подробно изобразить не можем. Первого рода суть величина, вид, движение и положение целой вещи; второго — цвет, вкус, запах, лекарственныя силы и протчия. Первыя через Геометрию точно размерить и через Механику определить можно; при других такой подробности просто употребить нельзя; для того, что первая в телах видимых и осязаемых, другие в тончайших и от чувств наших удаленных частицах свое основание имеют. Но к точному и подробному познанию какой-нибудь вещи должно знать части, которыя оную составляют. Ибо как можем рассуждать о теле человеческом, не зная ни сложения костей и составов для его укрепления, ни союза, ни положения мышцей для движения, ни распростертия нервов для чувствования, ни расположения внутренностей для приуготовления питательных соков, ни протяжения жил для обращения крови, ни протчих органов сего чуднаго строения? Равным образом и вышепоказанных второго рода качеств подробного понятия иметь невозможно, не исследовав самых малейших и неразделимых частиц, от коих они происходят и которых познание толь нужно есть испытателям Натуры, как сами оные частицы к составлению тел необходимо потребны. И хотя в нынешние веки изобретенные микроскопы силу зрения нашего так увеличили, что в едва видимой пылинке, весьма многие части ясно распознать можно; однако сии полезные инструменты служат только к исследованию органических частей, каковы суть весьма тонкие и невидимые простым глазом пузырьки и трубочки, составляющия твердыя части животных и растущих вещей; а тех частиц, из которых состоят смешанные материя, особливо зрению представить не могут... И посему познание оных только через Химию доходить должно.

Здесь вижу я, скажете, что Химия показывает только материи, из которых состоят смешанныя тела, а не каждую их частицу особливо. На сие отвечаю, что подлинно по сие время острое исследователей око толь дальше во внутренности тел не могло проникнуть. Но ежели когда-нибудь сие таинство откроется, то подлинно Химия тому первая предводительница будет; первая откроет завесу внутреннейшего сего святилища натуры. Математики по некоторым известным количествам неизвестных дознаются. Для того известныя с неизвестными слагают, вычитают, умножают, разделяют, уравнивают, превращают, переносят, переменяют и, наконец, искомое находят. По сему примеру рассуждая о бесчисленных и многообразных переменах,

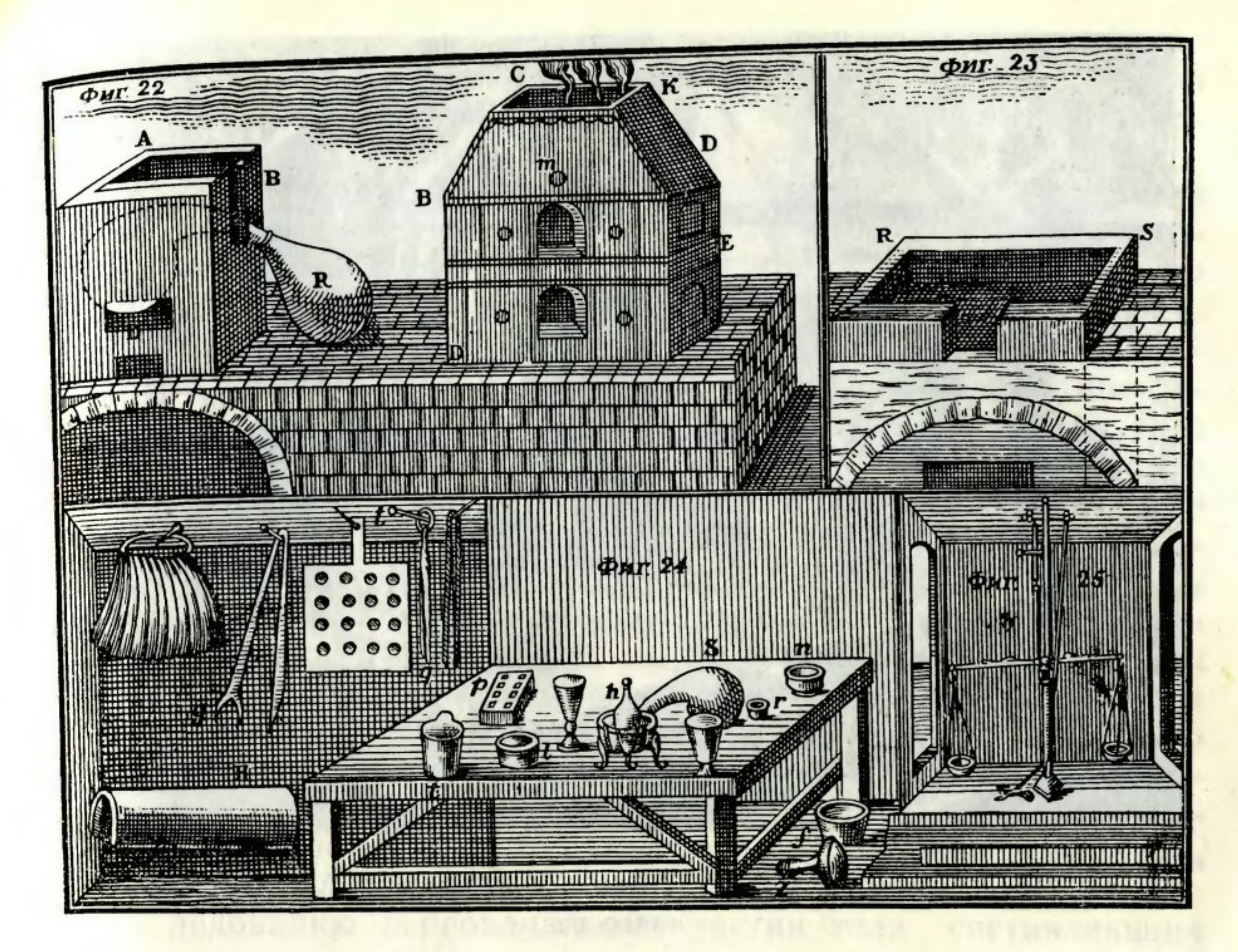


Рис. 16. Аппаратура для пробирного анализа.

которыя смешением и разделением разных материй Химия представляет, должно разумом достигать потаенного безмерною малостию виду, меры, движения и положения первоначальных частиц, смешанныя тела составляющих.

Равным образом прекрасныя Натуры рачительный любитель, желая испытать толь глубоко сокровенное состояние первоначальных частиц, тела составляющих, должен высматривать все оных свойства и перемены, а особливо те, которыя показывает ближайшая ея служительница и наперсница, и в самые внутренние чертоги вход имеющая Химия: и когда она разделенныя и рассеянныя частицы из растворов в твердыя части соединяет и показывает разныя в них фигуры; выспрашивать у осторожной и догадливой Геометрии: когда твердыя тела на жидкия, жидкия на твердыя переменяет и разных родов материи разделяет и соединяет; советовать с точною и замысловатою Механикою, и когда через слитие жидких материй разные цветы производить; выведовать через проницательную Оптику. Таким образом, когда Химия пребогатыя госпожи своея потаенныя сокровища разбирает, любопытный и неусыпный Натуры рачитель оныя через Геометрию вымеривать, через Механику развешивать и через Оптику высматривать станет; то весьма вероятно, что она желаемых тайностей достигнет.

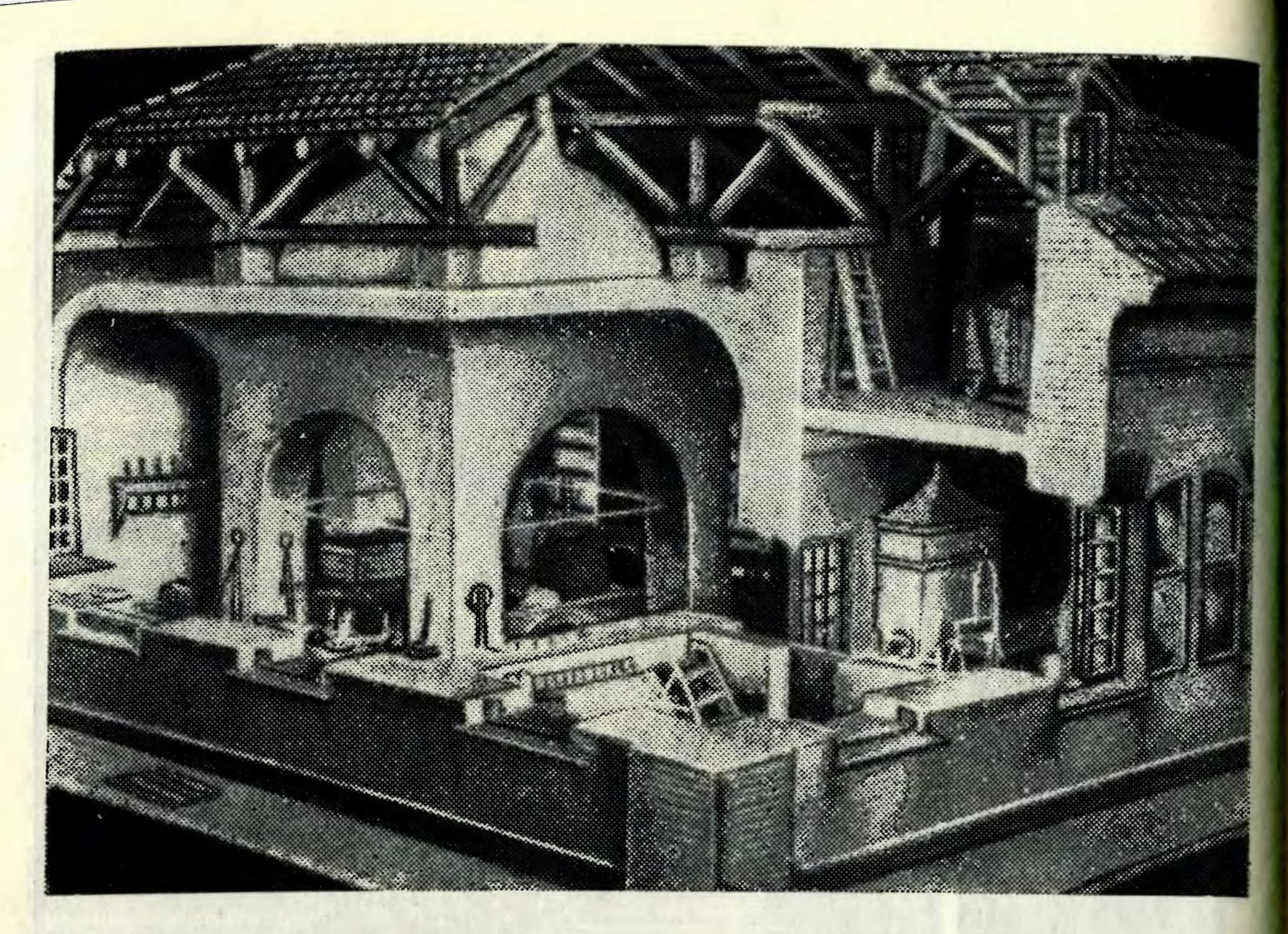


Рис. 17. Макет химической лаборатории, построенной по проекту М. В. Ломоносова.

Здесь уповаю еще вопросить желаете; чего ради по сие время исследователи естественных вещей в сем деле столько не успели? На сие ответствую, что к сему требуется весьма искусной Химик и глубокой Математик в одном человеке. Химик требуется не такой, который только из одного чтения книг понял сию науку; но который собственным искусством в ней прилежно упражнялся; и не такой напротив того, который хотя великое множество опытов делал; однако больше желанием великаго и скоро приобретаемого богатства поощряясь, спешил к одному только исполнению своего желания, и ради того, последуя своим мечтаниям, презирал случившиеся в трудах своих явления и перемены, служащия к истолкованию естественных тайн. Не такой требуется Математик, который только в трудных выкладках искусен, но который, в изобретениях и в доказательствах привыкнув к Математической строгости, в Натуре сокровенную правду точным и непоползновенным порядком вывесть умеет. Бесполезны тому очи, кто желает видеть внутренность вещи, лишаясь рук к отверстию оной. Бесполезны тому руки, кто к рассмотрению открытых вещей очей не имеет. Химия руками, Математика очами Физическими по справедливости назваться может. Но как обе в исследовании внутренних свойств телесных одна от другой необходимо помощи требуют, так, напротив того, умы человеческие нередко в разные пути отвлекают. Химик, видя при всяком опыте разныя и часто нечаянные явления и произведения и приманиваясь тем к снисканию скорой пользы, Математику как бы только в некоторых тщетных размышлениях о точках и линиях упражняющемуся, смеется. Математик, напротив того, уверен о своих положениях ясными доказательствами, и через неоспоримыя и безпрерывныя следствия выведя низвестныя количеств свойства, Химика, как бы одною только практикою отягощенного и между многими беспорядочными опытами заблуждающего, презирает; и, приобыкнув к чистой бумаге и к светлым геометрическим инструментам, Химическим дымом и пеплом гнушается. И для того по сие время они две общею пользою так соединенные сестры толь разномысленных сынов по большей части рождали. Сие есть причиною, что совершенное учение Химии с глубоким познанием Математики еще соединено не бывало. И хотя в нынешнем веку некоторые в обоих науках изрядные успехи показали, однако сие предприятие выше сил своих почитают: и для того не хотят в испытании помянутых частиц с твердым намерением и постоянным рачением потрудиться; а особливо когда приметили, что некоторые с немалою тратою труда своего и времени, пустыми замыслами и в одной голове родившимися привидениями Натуральную науку больше помрачили, нежели свету ей придали.

Исследованию первоначальных частиц тела составляющих служит изыскание причин взаимного союза, которым они в составлении тел сопрягаются и от которого вся разность твердости и жидкости, жесткости и легкости, гибкости и ломкости происходит. Все сие чрез что способнее испытать можно, как через Химию? Она только едина то в огне их умягчает и паки скрепляет, то, разделив на воздух, поднимает и обратно из него собирает, то водою разводит и, в ней же сгустив, крепко соединяет, то, в едких водках, растворяя твердую материю в жидкую, жидкую в пыль и пыль в каменную, твердость обращает...

...Широко распростирает Химия руки свои в дела человеческие, слушатели... Куда ни посмотрим, куда ни оглянемся, везде обращаются пред очами нашими успехи ее прилежания... Химия, выжимая из трав и цветов соки, вываривая коренье, растворяя минералы и разными образы их между собой, соединяя, желание человеческое исполнять, старалась и тем самым сколько нас украсила, не требуете слов моих и доказательству, но очами вашими завсегда ясно видите.

...Химия сильнейшим оружием уманила человеческую пагубу и грозою смерти многих от смерти избавила! Веселитесь, места ненаселенные, красуйтесь, пустыни непроходные: приближается благополучие ваше, ...скоро украсят вас великие городы и обильные села; вместо вояния зверей диких наполнится пространство ваше глазом веселящегося человека и вместе терния пшеницею покроется.

Но тогда великой участнице в населении вашем, Химии, возблагодарить не забудьте, которая ничего иного от вас не пожелает, как прилежного в ней упражнения, к вашему самих вас украшению и обогащению.

В. А. Крицман

АНТУАН ЛОРАН ЛАВУАЗЬЕ

Великий французский ученый Антуан Лоран Лавуазье, заложивший основы современной химии, создатель многих ныне классических представлений и методов исследования в химии (теория окисления, планомерное внедрение точных измерений и количественного анализа веществ и процессов, основы современной химической номенклатуры), родился 26 августа 1743 г. в семье крупного парижского адвоката. Еще с детства Антуана готовили к карьере адвоката и крупного чиновника. Поэтому-то среднее образование он получил в коллеже Мазарини — аристократическом училище, где большое внимание уделялось изучению французского языка, риторики, древних языков — латыни и греческого. Воспитанникам коллежа преподавали также математику и естественные науки. Обучение в коллеже способствовало развитию у А. Лавуазье склонности к естественным наукам, а также заложило основу литературного языка будущего ученого. Язык его работ и до настоящего времени является образцом для исследователей. Уже в училище он отличался необыкновенным красноречием. Первоначально А. Лавуазье мечтал о литературной карьере и даже писал драму на сюжет любимой повести Ж.-Ж. Руссо «Новая Элоиза».

Вскоре интерес к естественным наукам оказался у него преобладающим. Став студентом юридического факультета, А. Лавуазье сразу же принялся за углубленное изучение физико-математических, химических и естественных наук под руководством выдающихся ученых, среди которых были астроном, физик и математик аббат Н. Ла-Кай, ботаник Бернард де Жюссье, геолог и минералог иезуит Ж. Геттар, так много сделавший для становления А. Лавуазье как ученого, и, наконец, блестящий лектор и знаменитый химик-экспериментатор Г. Руэль. Ла-Кай старался воспитать у слушателей физический подход к изучению природы, который заключался в количественном измерении различных факторов, действующих на то или иное явление. Такой подход, примененный в дальнейшем А. Лавуазье к изучению основных проблем химии, позволил ему прийти к важным выводам о составе веществ и особенностях их превращений. Систематическое применение закона сохранения массы веществ при реакциях — первая отличительная черта его исследований. Только опираясь на этот закон, можно было перейти от теоретического заключения о составе веществ к установлению природы основных частей реагирующих соединений и правильно понять механизм их превращений. М. В. Ломоносов дал наиболее общую формулировку этого закона, а А. Лавуазье применил этот закон для исследования главных проблем химии, сделал его основой для окончательного опровержения теории флогистона в химии.



Антуан Лоран Лавуазье (1743—1794).

Отличительной чертой деятельности ученого было мастерство тонкого экспериментатора и стремление к детальному обоснованию опытным путем теоретических положений. Этому А. Лавуазье научился у профессора химии в Королевском ботаническом саду Гийома Руэля (1762—1764), который был широко известен не только во Франции, но и во всей Европе как прекрасный экспериментатор. Г. Руэль увлекал слушателей блестящим показом несовершенства основных химических теорий. «Химия не ищет пустых рассуждений, она выискивает только факты», — часто повторял он свое любимое изречение. Друг семьи Лавуазье — Геттар способствовал появлению в 1765 г. первой научной работы молодого ученого. В этой работе, проанализировав состав вещества, получающегося при действии воды на гипс, А. Лавуазье пришел к выводу, что гипс при застывании поглощает воду. Одновременно с этим А. Лавуазье занялся обширной серией исследований по метеорологии. Для честолюбивого от природы А. Лавуазье существенно было также желание обратить на себя внимание крупных ученых, приобрести известность в научных кругах. И тут ему помог счастливый случай. По предложению нового начальника полиции Парижа Королевская Академия наук объявила в 1764 г. конкурс на разработку наилучшего способа ночного освещения улиц Парижа[1].

Для решения этой задачи А. Лавуазье провел комплексное исследование. Он сравнил освещение, даваемое простейшими фонарями с сальной свечой, затем изучил световое поле различных форм отражателей, рассмотрел виды фитилей, способы подвеса фонарей и особенности разных сортов горючего (масла). В заключение молодой ученый провел экономический рас-

[1] Цит. по кн.: Дорфман Я. Г. Лавуазье. М., 1962, с. 22.



Рис. 18. Лаборатория Лавуазье.

чет и наметил пути организации обслуживания сети уличных фонарей.

И хотя предложения А. Лавуазье не были практически осуществлены, научная общественность высоко оценила эту работу. Академия наук постановила напечатать труд А. Лавуазье в своих мемуарах. 9 апреля 1765 г. на торжественном заседании президент Академии наук вручил еще не достигшему двадцати двух лет Антуану Лорану золотую медаль. «Публика приняла с удовольствием этот беспримерный для Академии наук факт столь лестного отличия еще молодого человека»[1]. На выборах в 1768 г. А. Лавуазье получил большинство голосов и с мая 1768 г. стал адъюнктом академии. Мнение членов Королевской академии о нем в то время выразил астроном, академик Ж. Лаланд: «Я содействовал избранию Лавуазье, — вспоминал он впоследствии, — потому что молодой человек, обладающий знанием, умом и инициативой, будет, естественно, очень полезен для наук»[2].

Стремление поместить деньги в выгодное предприятие, чтобы иметь возможность тратить большие суммы на занятие наукой и преумножить свое состояние, привело Антуана Лорана в том же, 1768 г. в Генеральный откуп. Так называлась организация крупнейших финансистов, арендовавших у королевского правительства право монопольного производства и торговли наиболее дефицитными товарами (солью, табаком и вином), а также взимания пошлин при ввозе товаров во Францию из-за границы и их провозе в различные части страны. Генеральные откупщики должны были вести довольно большую работу. Например, на А. Лавуазье было возложено инспектирование табачных фабрик и таможен на западе страны, что заставило его в 1769—1770 гг. совершать многочисленные поездки по Франции.

¹ Цит. по кн: Дорфман Я. Г. Лавуазье. М., 1962, с. 30.
² Лавуазье А. Л. Мемуары. Л. 1929, с. 8.

Эти обязанности, а также участие в различных комиссиях академии заставили А. Лавуазье тщательно планировать свое время, выделяя его для научных занятий. С 6 до 9 ч утра и с 7 до 10 ч вечера А. Лавуазье занимался своими исследованиями. Удивительно, как много успевал он сделать в эти не столь уж длительные и не всегда удобные часы для умственной работы. Но работа ученого не прекращалась и во время командировок.

Занимаясь геологией и минералогией с Ж. Геттаром и разъезжая по делам Генерального откупа в различные уголки Франции, он систематически подвергал анализу воды всех встречавшихся на его пути водоемов. Для этого А. Лавуазье усовершенствовал (предложенный ранее Р. Бойлем) ареометрический метод изучения состава вод различной плотности. В 1769 г. он решил проверить, до какой степени чистоты (удаления примесей) может быть доведена вода в результате нескольких последовательных дистилляций и как изменится при этом ее масса и свойства. Однако оказалось, что в результате этих опытов А. Лавуазье «увидел себя в состоянии выяснить... один интересный физический вопрос, а именно: может ли вода превращаться в землю, как это думали древние философы и как думают еще и в наши дни некоторые химики»[1]. Идея о превращении воды в землю (взаимопревращение «элементов») имела важное значение для химии и физики второй трети XVIII в. Нагревая в герметичном стеклянном сосуде воду в течение 100 дней до 90°C, А. Лавуазье определил после окончания опыта потерю веса сосуда и «земли» — осадка, выделившегося из воды. Оба взвешивания дали одинаковые результаты. «Отсюда было вполне ясно, — заключает из этих наблюдений ученый,— что земля, выделившаяся из воды во время перегонки, образовалась из вещества самого сосуда, что произошло простое растворение стекла»[2]. Так была экспериментально доказана невозможность перехода воды в «землю».

Уже в своей работе по ареометрическому анализу состава вод А. Лавуазье пытался решить вопрос о природе «воздуха», выделяющегося при нагревании воды. Но лишь 20 февраля 1772 г. он сделал следующую запись в своем дневнике: «Прежде чем начать длинную серию опытов, которые я предлагаю произвести над упругим флюидом, выделяющимся из тел либо

¹ Цит. по кн.: Дорфман Я. Г. Лавуазье. М., 1962, с. 55.
² Там же, с. 65–66.

при брожении, либо при дистилляции, либо, наконец, при всякого рода реакциях, а также над воздухом, поглощаемым при горении большого числа веществ, я полагаю необходимым изложить здесь... некоторые соображения... Одна из важнейших функций животного организма или растения заключается в том, что они фиксируют воздух... и образуют все сложные тела, которые мы знаем... Операции, посредством которых можно добиться связывания[1] воздуха, суть: рост растений, дыхание животных, горение, при некоторых обстоятельствах обжиг, наконец, некоторые химические реакции. Я признал, что должен начинать с этих экспериментов»[2].

Следуя этой программе, А. Лавуазье 29 апреля 1772 г. (совместно со своими коллегами по академии химиками П. Макером, Л. Каде и М. Бриссоном) написал научный труд «Мемуар о разложении алмаза огнем». В первой его части А. Лавуазье дал обзор исследований по разложению алмаза огнем и отметил отсутствие каких-либо «чудесных» свойств у алмаза, которые приписывали ему многие средневековые ученые и даже сам великий химик — Роберт Бойль. В экспериментальной (второй) части этой работы, дополненной опытами, проведенными в октябре 1773 г., А. Лавуазье показал аналогию между составом алмаза и некоторых органических горючих тел (спирт, эфир, воск и т. д.). Ученый сделал из своих экспериментов важный вывод для последующего установления состава органических соединений: «Воздух, помещенный под колокол, приобретает способность образовывать известковую воду при сгорании угля, сальной свечи, восковой свечи, винного спирта, эфира и многих других веществ»[3].

А. Лавуазье поставил под сомнение господствовавшую в то время в химии теорию флогистона. Так, 20 октября 1772 г. он представил секретарю академии свою работу об окислении фосфора, где сообщил об открытии им поглощения воздуха при горении фосфора, отметил сходство в горении (окисление) фосфора и серы, а затем сделал обобщение: «...то, что наблюдается при горении серы и фосфора, могло наблюдаться при горении всех тел, вес которых увеличивается при горении и прокаливании»[4].

В 1772—1774 гг. А. Лавуазье экспериментально подтвердил свои выводы. При этом он показал, что воздух в закрытой реторте после окисления элементов (металлы, фосфор, сера) не способен поддерживать горение, дыхание и весит на $^1/_5$ меньше, чем до начала опыта. Эту серию опытов А. Лавуазье подробно описал и опубликовал в книге «Небольшие работы по

[1] Под связыванием воздуха А. Лавуазье понимает образование оксида углерода (IV).
[2] Цит. по кн.: Дорфман Я. Г. Лавуазье. М., 1962, с. 72, 74.
[3] Lavoisier A.-L. Œuvres. Paris, 1862, t. II, p. 79.
[4] Лавуазье А. Мемуары. Л., 1929, с. 31.

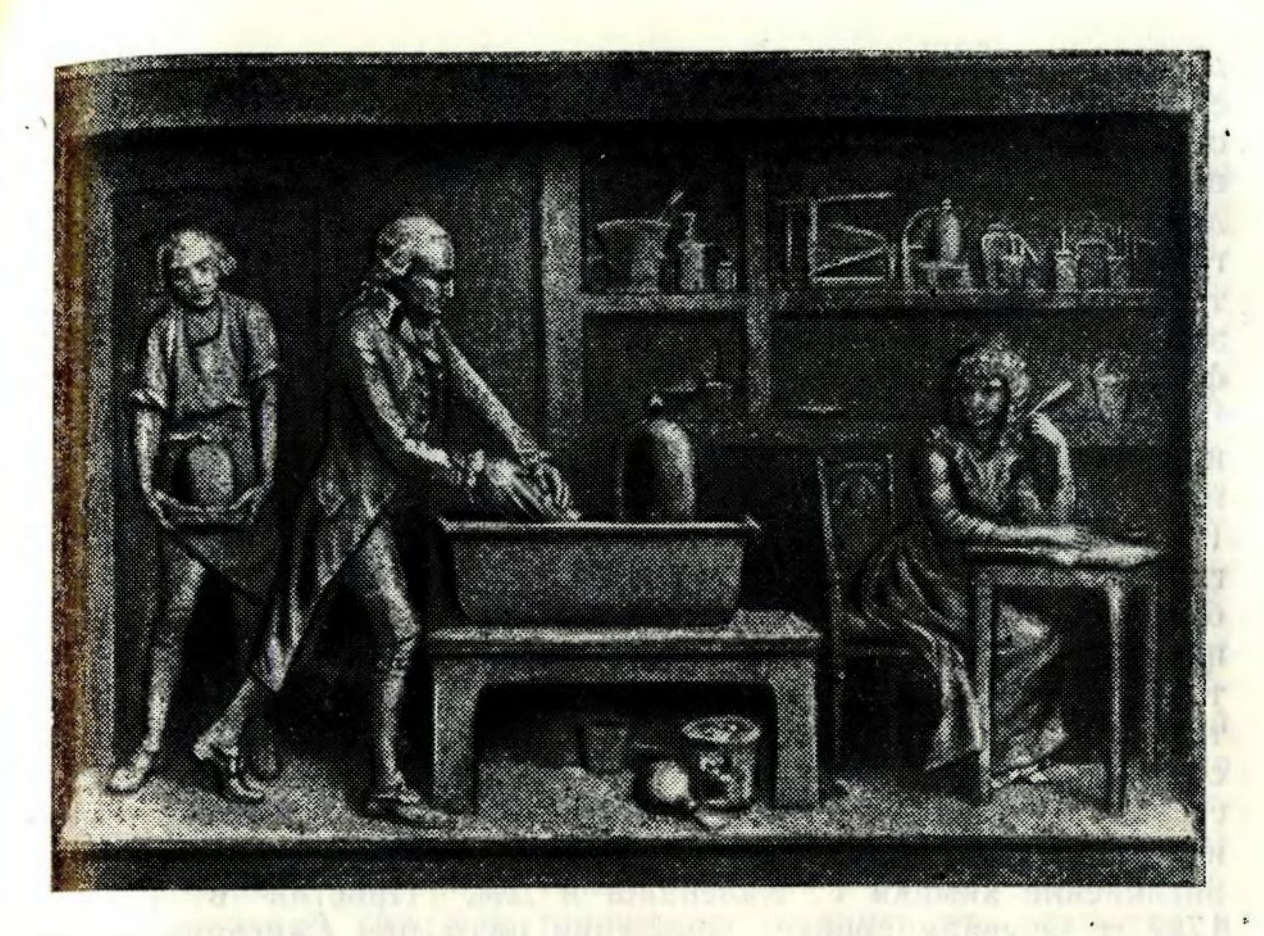


Рис. 19. Эксперимент А. Лавуазье с применением пневматической ванны. Направо — жена Лавуазье Мари записывает результаты опытов (с барельефа на пьедестале памятника Лавуазье в Париже).

химии и физике» (1774). Эта книга состояла из исторического обзора и изложения результатов собственных работ. Ученый изучил большой литературный материал о природе «фиксированного воздуха» (углекислого газа). При этом А. Лавуазье обратил внимание на работу Макбриджа — хирурга из Дублина, который показал, что «фиксированный воздух», выделяющийся при различных процессах, одинаков. В некоторых работах конца 1774 — начала 1775 г. А. Лавуазье пытался уточнить состав «фиксированного воздуха», исследуя восстановление оксидов металлов углем. Тем самым он повторил опыт Дж. Пристли и, отказавшись от теории флогистона, показал, что после нагревания ртути в атмосферном воздухе остается «удушливый воздух» (азот), не пригодный для горения и дыхания. Значит, атмосферный воздух состоит из смеси кислорода («жизненного воздуха») и азота («удушливого воздуха»). Впервые в истории химии А. Лавуазье дал обоснованное объяснение процесса горения как соединения «горючих тел» с кислородом, а в 1777 г. сделал в Академии наук доклад «О горении вообще», в котором обосновал следующие положения:

1. «Жизненный воздух» соединяется с горючими телами, увеличивая их массу. 2. Для горения нужен «жизненный воз-

дух». 3. «Связанный воздух» — оксид углерода (IV) — соединение «жизненного воздуха» с углем. 4. Металлические окалины — не простые тела, а соединения металлов с «жизненным воздухом». «Лавуазье, — писал Энгельс, — подверг исследованию всю флогистонную химию и впервые открыл, что при горении не таинственный флогистон выделяется из горящего тела, а этот новый элемент соединяется с телом, и таким образом, он впервые поставил на ноги всю химию, которая в своей флогистонной форме стояла на голове»[1].

Окончательный удар теории флогистона нанесли исследования состава воды. Как только А. Лавуазье обнаружил, что при горении горючее тело соединяется с «жизненным воздухом» (кислородом), он решил изучить, что же получается при сжигании «горючего воздуха» (водорода). Проведению таких работ способствовали сделанные А. Лавуазье в 1770 г. наблюдения об интенсивном выделении «горючего воздуха» при некоторых превращениях «минеральных, растительных и животных тел». Однако представление А. Лавуазье, что всякое горение сопровождается образованием кислоты, и незнание им точного состава «горючего воздуха» не позволили ученому обнаружить и выделить образующуюся при опытах воду. В то время как английские химики Г. Кавендиш и Дж. Пристли в 1781—1782 гг. изучали процесс появления воды при сжигании водорода в кислороде, А. Лавуазье занимался главным образом практическими делами, связанными с его основной работой. Он сопоставлял в это время свойства различных сортов селитры, употреблявшихся для изготовления пороха, так как еще в 1775 г. ученый был назначен «управляющим порохов и селитр Франции», т. е. руководителем производства пороха в стране. Предшественники А. Лавуазье оставили ему эту отрасль промышленности в неприглядном состоянии. А. Лавуазье сумел в довольно короткий срок реорганизовать производство пороха во Франции, в результате чего цена его снизилась, а дальность стрельбы увеличилась со 150 до 240 м.

С апреля 1775 г. А. Лавуазье поселился в Парижском арсенале, где оборудовал первоклассную лабораторию, вокруг которой группировались крупнейшие ученые Франции: К. Бертолле, П. Лаплас, Ж. Менье и др.

В начале июня 1783 г. секретарь Лондонского Королевского общества Ч. Блэгден прибыл в Париж и сообщил о результатах неопубликованных опытов Г. Кавендиша и Дж. Пристли. По мнению этих ученых и известного английского изобретателя паровой машины Джеймса Уатта, вода есть «дефлогистированный воздух», к которому присоединился флогистон»[2]. Члены Парижской академии обратились к А. Лавуазье с просьбой

[1] Маркс К., Энгельс Ф. Соч., т. 20, с. 19—20.
[2] Цит. по кн.: Дорфман Я. Г. Лавуазье. М., 1962, с. 167.

повторить опыты английских ученых. 24 июня 1783 г. в присутствии некоторых французских академиков и Ч. Блэгдена при участии известного математика и физика П. Лапласа А. Лавуазье в своей лаборатории поставил эксперимент по сжиганию водорода в кислороде и сделал вывод, что вода состоит из «горючего воздуха» и «жизненного воздуха», показав на основании закона сохранения массы веществ, что масса израсходованных водорода и кислорода равна массе воды. Однако А. Лавуазье понимал, «чтобы констатировать столь важную истину, одного-единственного факта недостаточно; надо было умножить доказательства, и после того, как вода была искусственно сложена, надо было ее разложить»[1]. Эти исследования он провел летом 1783 г., действуя парами воды на раскаленное железо, и показал, что железо превратилось в его оксид, а из воды выделился водород.

Трем ученым — Г. Кавендишу, Дж. Уатту и А. Лавуазье — принадлежит честь открытия природы воды. Первый из них обнаружил воду при горении смеси водорода и кислорода, второй заключил на этом основании, что вода — сложное тело, но лишь А. Лавуазье, полностью согласившись с Дж. Уаттом относительно сложного состава воды, показал, что она состоит из водорода и кислорода. Лишь он сумел в рамках своей антифлогистической гипотезы правильно оценить это открытие и применить его к установлению состава органических (подавляющего количества «горючих») веществ.

Еще в апреле 1775 г. А. Лавуазье пришел к выводу, что «фиксированный воздух — это упругий флюид, который выделяется животной и растительной материей»[2]. Через два года в статье «Общее рассмотрение природы кислот» он дал непосредственное указание на качественный и количественный состав органических («животных и растительных») тел. Поэтому в работах, выполненных в 1783 г. и после, ученый доказал путем тщательного анализа продуктов горения органических соединений (спирт, масло, воск и др.), что при этом образуются вода и оксид углерода (IV). Так были определены главные и непременные составные части органических соединений — углерод, водород, кислород. В 1789 г. он писал, «в растительном и особенно в животном царстве нет ни одного радикала (единой составной части. — *В. К.*), который не состоял бы по крайней мере из двух веществ — водорода и углерода; часто к ним присоединяются азот и фосфор»[3]. Это наиболее важные работы А. Лавуазье, которые принесли ему славу реформатора общей химии и создателя основ органической химии. В то же время А. Лавуазье успешно решал некоторые физические и физико-

[1] Цит. по кн.: Дорфман Я. Г. Лавуазье. М., 1962, с. 172.
[2] Fris-Arch. R. Intern. hist. des sc. 1959, t. 12, p. 157.
[3] Lavoisier A. Traité élémentaire de chimie. Paris. 1789, v. 1, p. 209.



Рис. 20. А. Лавуазье рассказывает о своих опытах ученым-друзьям, среди них Лаплас, Ламарк, Бертолле и др.

химические проблемы. В 1790 г. он закончил большое исследование о природе теплоты, проведенное вместе с П. Лапласом. Ученые, успешно применяя изобретенные ими приборы — калориметры (принцип действия которых не изменился до настоящего времени), разработали методику и определили важные физико-химические характеристики: теплоемкости индивидуальных веществ и тепловые эффекты различных реакций. От этих работ А. Лавуазье перешел к решению некоторых вопросов физиологии, связанных с особенностями дыхания человека и животных и возникновением теплоты в организме. А. Лавуазье сделал заключение, что процессы дыхания, медленного горения аналогичны по своему механизму и тепловым эффектам.

По словам русского физиолога И. М. Сеченова, «в трудах его (А. Лавуазье. — *В. К.*) по биологии, обнимающих собой сравнительно краткий промежуток в 12 лет (с 1777 по 1789), содержатся не намеки, а прямые указания для будущих исследователей на $^3/_4$ столетия вперед»[1]. На долю А. Лавуазье выпала довольно редкая для ученого судьба. Он дожил до триумфа своей теории. После того как в 1783 г. А. Лавуазье выступил с окончательной, великолепно аргументированной критикой теории флогистона, завязалась ожесточенная полемика между А. Лавуазье и последователями теории флогистона Г. Шталя. Крупный французский химик А. Фуркруа так образно описал ход полемики: «На этот раз А. Лавуазье вошел во все детали теории флогистона, он преследует Шталя по пятам, так сказать, схватывается со Шталем врукопашную и не выпускает его до тех пор, пока не опрокинет на землю»[1]. В этой борьбе на стороне А. Лавуазье вначале оказались лишь физики и математики. Противниками же его были французские и иностранные химики. Ведь реформу в химии А. Лавуазье проводил при помощи планомерного применения физических методов. Первым химиком, признавшим правильность воззрений А. Лавуазье, был крупный французский ученый К. Бертолле, заявивший 6 августа 1785 г. на заседании академии: «Успехи физики сделали гипотезу о флогистоне и неудовлетворительной, и ненужной»[2]. Вскоре к К. Бертолле примкнули такие крупные ученые, как А. Фуркруа, Гитон де Морво. Эти три исследователя, обсуждая вместе с А. Лавуазье проблемы новой химии, столкнулись с необходимостью перестроить химическую терминологию. С этой целью они опубликовали в 1787 г. первую научную химическую номенклатуру, которая должна была отгра-

[1] В память Лавуазье. Сборник. М., 1894, с. 37.

[1] Цит. по кн.: Дорфман Я. Г. Лавуазье. М., 1962, с. 211—212.
[2] Там же, с. 212.

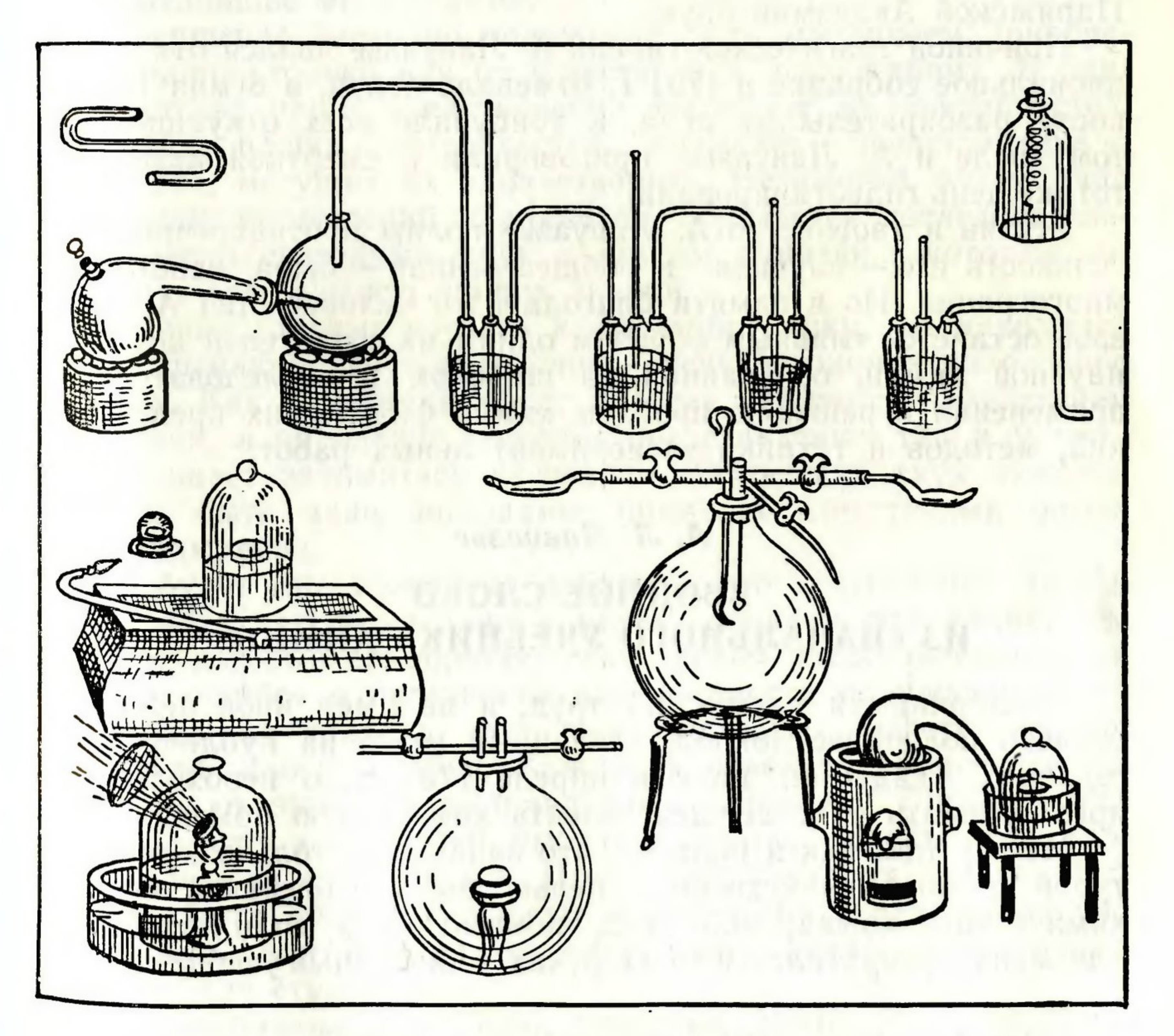


Рис. 21. Приборы, использованные А. Лавуазье.

ничить новую химию от старой — флогистонной. Эта номенклатура была переведена на английский, немецкий, итальянский и испанский языки.

И наконец, в марте 1789 г., незадолго до начала французской буржуазной революции, появился труд А. Лавуазье «Начальный курс химии», в нем была представлена новая антифлогистонная химия. В первой части курса ученый излагает свои взгляды на состав веществ и механизмы их превращений, во второй части приведены таблицы названий нейтральных солей, номенклатура простых (неразлагаемых анализом) веществ — химических элементов. Третья часть была иллюстрирована многочисленными гравюрами, сделанными женой ученого. Это по существу руководство к постановке химических опытов при помощи инструментов и приборов, разработанных в основном А. Лавуазье и его сотрудниками. Он принимал также участие в создании десятичной системы (метрической) мер и весов. А. Лавуазье в то время был уже признанным главой французских и европейских химиков, директором (вице-президентом) Парижской Академии наук.

Причиной трагической гибели А. Лавуазье явился откуп. Национальное собрание в 1791 г. отменило откуп, а 8 мая 1794 г., после разбирательства дела, в трибунале всех откупщиков, в том числе и А. Лавуазье, приговорили к смертной казни и в тот же день гильотинировали.

Жизнь и творчество А. Лавуазье полны противоречий. Деятельность его — научная и общественная — была необычайно многогранна. Но в памяти благодарного человечества А. Лавуазье останется главным образом одним из создателей подлинно научной химии, основанной на широком и последовательном применении к решению проблем химии физических представлений, методов и техники экспериментальных работ.

А. Л. Лавуазье

ВВОДНОЕ СЛОВО ИЗ «НАЧАЛЬНОГО УЧЕБНИКА ХИМИИ» [1]

Предпринимая настоящий труд, я не имел иной цели, как развить подробнее доклад, сделанный мною на публичном заседании Академии наук в апреле 1787 г., о необходимости преобразовать и усовершенствовать химическую номенклатуру.

Между тем, как я полагал, что занимаюсь только номенклатурой и моей единственной целью было усовершенствование химического языка, мой труд, помимо моей воли, незаметно для меня превратился в моих руках в начальный учебник химии.

[1] Пер. Т. В. Волковой/Под ред. проф. С. А. Погодина (дано в сокращении).

Невозможность отделить номенклатуру от науки и науку от номенклатуры объясняется тем, что каждая естественная наука необходимо состоит из ряда фактов, которые составляют науку, представлений, их вызывающих, и слов, их выражающих. Слово должно рождать представление, представление должно изображать факт, это три оттиска одной и той же печати. И так как слова сохраняют и передают представления, то из этого следует, что нельзя усовершенствовать ни язык без усовершенствования науки, ни науку без усовершенствования языка и что, как бы ни были достоверны факты, как бы ни были правильны представления, вызванные последними, они будут выражать лишь ошибочные впечатления, если у нас не будет точных выражений для их передачи.

Первая часть этого учебника дает тем, кто пожелает над ним подумать, многие доказательства справедливости этих истин. Но так как мне пришлось следовать в нем порядку, существенно отличающемуся от принятого до настоящего времени во всех трудах по химии, я должен разъяснить обстоятельства, побудившие меня к этому.

Совершенно очевидно положение... что мы можем приобретать знания, только идя от известного к неизвестному. В раннем детстве наши представления вытекают из потребностей. Ощущение наших потребностей вызывает представление о предметах, могущих их удовлетворить. Незаметно, путем ряда ощущений, наблюдений и анализов, образуется последовательность тесно связанных друг с другом понятий... которые составляют совокупность наших знаний.

Начиная впервые изучать какую-либо науку, мы находимся по отношению к ней в положении, очень близком к положению ребенка. Как у ребенка представление является следствием ощущения, а ощущение рождает представление, так и у того, кто начинает заниматься изучением физических наук, понятия должны быть лишь выводами, прямыми следствиями опыта или наблюдения.

Да будет мне позволено добавить, что вступающий на поприще наук находится даже в менее выгодном положении, чем ребенок, который приобретает свои первые представления; если ребенок ошибся в полезности или вредности окружающих его предметов, то природа дает ему множество средств для исправления своей ошибки. Каждое мгновение вынесенное им суждение оказывается выправленным опытом. Лишения или боль следуют за ложным умозаключением, радость или удовольствие — за правильным. При таких учителях человек быстро делается последовательным и скоро приучается правильно рассуждать, так как нельзя рассуждать иначе, под страхом лишения или страдания...

Но ошибочные суждения, делаемые нами при изучении наук и ведении научной работы, не затрагивают ни нашего су-

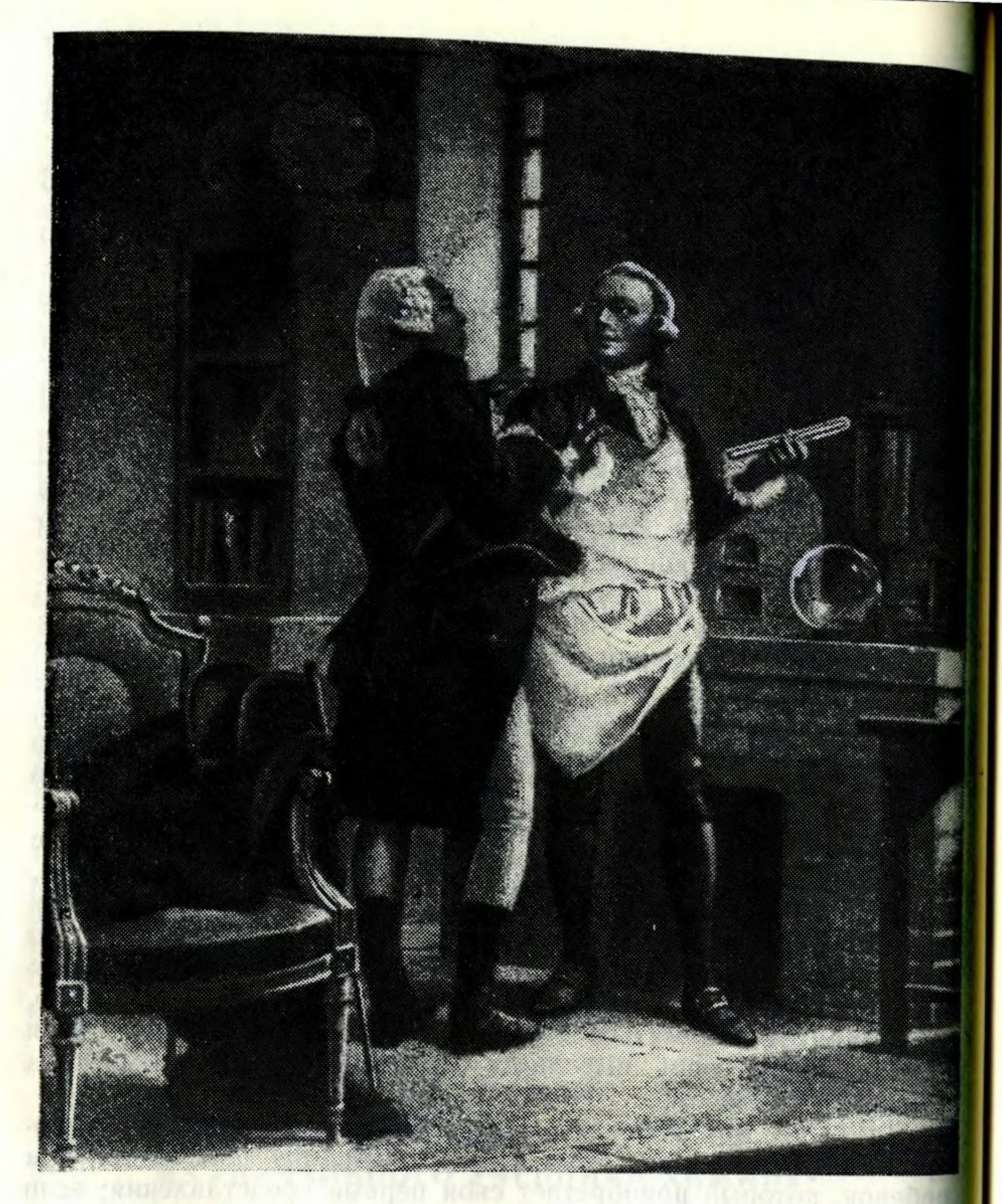


Рис. 22. К. Бертолле посещает А. Лавуазье в его лаборатории.

ществования, ни нашего благополучия; никакой физический интерес не принуждает нас исправлять их; наоборот, воображение постоянно увлекает нас за пределы истины; самолюбие и вызываемая им самоуверенность побуждают нас делать выводы, не вытекающие непосредственно из фактов. Таким образом, мы как бы заинтересованы в том, чтобы обманывать себя. Поэтому не удивительно, что в физических науках часто делают предположения вместо заключений, что предположения, передаваемые из поколения в поколение, приобретают все большее

значение благодаря авторитету тех, кто к ним присоединился, и что в конце концов их принимают как основные истины даже очень здравые умы.

Единственное средство избежать этих заблуждений состоит в том, чтобы устранить или по крайней мере упростить, насколько возможно, рассуждение, которое субъективно и которое одно может нас ввести в ошибку; чтобы подвергать его постоянной проверке опытом, чтобы придерживаться фактов, которые, будучи даны природой, не могут нас обмануть; искать истину только в естественной связи опытов и наблюдений, подобно тому как математики приходят к решению задачи путем простого сопоставления данных, сводя рассуждения к настолько простым действиям и кратким суждениям, что они никогда не теряют очевидности, служащей им путеводителем.

Будучи убежденным в этих истинах, я поставил себе законом всегда следовать от известного к неизвестному, не делать никаких выводов, которые не вытекают непосредственно из опытов и наблюдений, и сопоставлять химические факты и истины в таком порядке, который наиболее облегчает их понимание начинающим.

Следуя этому плану, я не мог уклониться от общепринятых путей. И действительно, все курсы и учебники химии имеют тот общий недостаток, что с первых же шагов предполагается обладание сведениями, которые учащийся или читатель должен приобрести лишь на последующих уроках. Почти во всех этих курсах начинают с рассуждений о началах тел, с объяснения таблицы сродства, не замечая, что с первого же дня приходится делать обзор главнейших химических явлений, пользоваться выражениями, значение которых не было точно определено, и предполагать, что знание уже приобретено теми, которых лишь собираются обучать. Поэтому общеизвестно, что из первоначального курса химии усваивают лишь очень немногое, что едва хватает целого года, чтобы приучить ухо к языку, глаз — к приборам и что немыслимо подготовить химика меньше, чем в три или четыре года.

Эти неудобства зависят не столько от существа дела, сколько от системы преподавания. Это побудило меня дать химии такое направление, которое, как мне кажется, более соответствует природе. Я не скрывал от себя, что, желая избежать одних затруднений, встретился с другими и мне не удалось полностью их преодолеть. Но думаю, что оставшиеся трудности связаны не с принятым мной порядком изложения, но скорее вытекают из того несовершенного состояния, в котором еще находится химия. В этой науке еще много пробелов, нарушающих непрерывность цепи фактов и требующих затруднительных и нелегких согласований. Она не имеет преимущества быть такой совершенной наукой, как элементарная геометрия, все части которой тесно связаны между собой. Но в то же время ее

(химии) современное развитие так стремительно, в современной теории факты так удачно располагаются, что мы можем надеяться даже в наши дни увидеть значительное ее приближение к той степени совершенства, какой она способна достичь.

Строгий закон, от которого я не должен был уклоняться, не делать никаких заключений сверх того, что дает опыт, и никогда не восполнять поспешными заключениями молчания фактов, не позволил мне включить и в настоящий труд ту часть химии, которая наиболее способна стать со временем точной наукой, а именно ту, которая трактует о химическом сродстве.

Отсутствие в начальном курсе химии главы о составных и элементарных частях тел неминуемо вызовет удивление, но я позволю себе здесь заметить, что стремление считать все тела природы состоящими лишь из трех или четырех элементов происходит от предрассудка, перешедшего к нам от греческих философов. Предположение о четырех стихиях, которые в разнообразных отношениях составляют все известные нам тела,— чистая гипотеза, созданная воображением задолго до того, как появились первые понятия экспериментальной физики и химии. Еще не было фактов, а уже создавались системы; теперь же, когда факты собраны, кажется, будто мы стараемся их отвергнуть, когда они не согласуются с нашими предвзятыми мнениями.

Среди проповедующих теорию четырех стихий нет ни одного химика, который под давлением фактов не должен был признать большее число элементов. Первые химики, писавшие начиная с эпохи Возрождения, рассматривали серу и соль как простые вещества, входящие в состав большого числа тел, и признавали таким образом существование шести элементов вместо четырех. Бехер допускал три земли, от сочетания которых в различных отношениях, по его мнению, происходит различие, существующее между металлами. Шталь изменил эту систему, все химики, следовавшие за ним, позволяли себе вносить в нее изменения и даже выдумывать новые системы. Но все они подчинялись духу своего времени, довольствовались утверждениями без доказательств или же часто считали доказательствами малообоснованные предположения.

Все, что можно сказать о числе и природе элементов, по моему мнению, сводится к чисто метафизическим спорам; это неопределенные задачи, допускающие бесчисленное множество решений, из которых, по всей вероятности, ни одно, в частности, не согласуется с природой. Итак, я скажу лишь, что если названием элементов обозначать простые и неделимые молекулы, составляющие тела, то, вероятно, мы их не знаем; если же, напротив, мы свяжем с названием элементов или начал тел представление о последнем пределе, достигаемом анализом, то

все вещества, которых мы еще не смогли никаким способом разложить, являются для нас элементами; но не потому, что мы могли бы утверждать, что эти тела, рассматриваемые нами как простые, не состоят из двух или даже большего числа начал, но так как эти начала никак друг от друга не отделяются, или, вернее, потому, что мы не имеем никаких средств их разделить, эти тела ведут себя, с нашей точки зрения, как простые, и мы не вправе считать их сложными до тех пор, пока опыт или наблюдения не докажут нам этого.

Эти соображения о ходе представлений, естественно, относятся и к выбору слов, которые должны их выражать. Руководствуясь работой, сделанной совместно Морво, Бертолле, Фуркруа и мною в 1787 г. по химической номенклатуре, я обозначил, насколько было возможно, простыми словами простые вещества, и им-то прежде всего пришлось дать названия. Можно напомнить, что мы старались по возможности сохранить для всех этих веществ общепринятые названия. Мы позволили себе изменить их лишь в двух случаях; во-первых, в отношении новооткрытых веществ, еще не получивших названий или получивших недавно названия, еще не признанные всеми; во-вторых, когда принятые названия, старинные или современные, по нашему мнению, могли бы вызвать явно неправильные представления, когда они давали возможность смешать вещество, ими обозначаемое, с другими веществами, обладающими другими или противоположными свойствами. В этих случаях мы, не задумываясь, давали им новые названия, заимствуя их главным образом из греческого языка. Мы давали названия так, чтобы они выражали наиболее общее, наиболее характерное свойство вещества; мы нашли в этом способ помочь памяти начинающих, которые с трудом запоминают новое слово, когда оно совершенно лишено смысла, и приучить их с самого начала не пользоваться словами, с которыми не было бы связано определенное представление.

Что касается тел, образованных путем соединения нескольких простых веществ, то мы их обозначили названиями, сложными как и сами вещества. Но так как число бинарных соединений уже весьма значительно, то мы впали бы в беспорядок и путаницу, если бы не прибегали к установлению классов. Название классов и родов в естественной классификации понятий выражает свойство, общее большому числу индивидов. Название же вида, напротив, указывает на частные свойства, присущие исключительно данной группе индивидов.

Эти различия созданы не одной только метафизикой, как можно было бы думать, они созданы самой природой. Ребенок называет словом «дерево» первое дерево, которое мы ему показываем. Второе дерево, которое он видит потом, вызывает у него то же представление, и он дает ему то же название, равно как и третьему, и четвертому. Итак, слово «дерево», данное

сперва одному индивиду, становится для него названием класса или рода, абстрактным понятием, которое охватывает все деревья вообще. Но когда мы обратим его внимание на то, что не все деревья служат для одной и той же цели, что не все они приносят одинаковые плоды, он скоро научится их различать особыми частными названиями. Эта логика одинакова для всех наук, естественно, она приложима и к химии.

Кислоты, например, состоят из двух веществ, из числа тех, которые мы считаем простыми; одного, которое определяет кислотность и которое общо им всем, — от этого вещества должно быть произведено название класса или рода; другого, которое свойственно каждой кислоте в отдельности, которое отличает одну от другой, — от него и должно происходить видовое название.

Но в большинстве кислот оба составляющих начала, окисляющее и окисленное, могут находиться в различных отношениях, которые все отвечают точкам равновесия или насыщения, как это наблюдается в серной и сернистой кислотах; мы выразили эти оба состояния одной и той же кислоты, соответственно изменяя окончания видового названия.

Металлы, подвергнутые одновременному действию воздуха и огня, теряют свой металлический блеск, увеличиваются в весе и принимают землистый вид; в этом состоянии они, как и кислоты, содержат одно начало, общее всем, и другое, частное, свойственное каждому. Мы должны были поместить их все в один класс под родовым названием, произведенным от их общего начала. Таким названием мы избрали слово «окись» (oxyde): затем мы разграничили их друг от друга, придав каждой название металла, от которого она произошла.

Номенклатура соединений, состоящих из трех простых веществ, представляла несколько больше затруднений вследствие числа составляющих и особенно потому, что нельзя выразить природу составляющих их начал, не употребляя более сложных названий. В телах этого класса, как, например, в нейтральных солях, нам приходилось принимать в соображение: 1) окисляющее начало, общее для них всех; 2) окисляемое начало, которое характеризует входящую в них кислоту; 3) основание соли, землистое или металлическое, определяющее частный вид соли. Мы заимствовали название каждого класса солей от названия окисляемого начала, общего для всех индивидов данного класса; затем мы отличили каждый вид названием землистого или металлического основания соли, которое для него характерно.

Соль, хотя и состоящая из трех одинаковых начал, может встречаться в совершенно различных видах; вследствие только одного различия в их пропорциях. Принятая нами номенклатура была бы несовершенна, если бы не выражала этих различных состояний, и мы достигли этого главным образом посредством

изменения окончаний, которые мы сделали однообразными для одинаковых состояний различных солей.

Наконец, мы пришли к тому, что по одному слову мы узнаем сразу, какое горючее вещество входит в соединение, о котором говорится; входит ли это горючее вещество в соединение с окисляющим элементом и в какой пропорции; в какой именно форме входит данная кислота, с какими основаниями она соединена; имеем ли мы вполне насыщенное соединение; что имеется в избытке — кислота или основание.

Понятно, что было бы невозможно удовлетворить этим различным требованиям, не затрагивая порой принятых обычаев и не принимая наименований, казавшихся с первого взгляда грубыми и варварскими, но мы наблюдали, что ухо скоро привыкает к новым словам, особенно когда они связаны с общей рациональной системой. Сверх того, названия, применявшиеся до нас, как: альгаротов порошок[1], алембротова соль[2], помфоликс[3], фагеденическая вода[4], минеральный турпет[5], колькотар[6] и многие другие ни более грубы, ни более необыкновенны. Надо обладать навыком и хорошей памятью, чтобы запомнить названия, которыми обозначаются некоторые вещества, и особенно знать, к какому роду соединений они относятся. Такие названия, как масло виннокаменное через осырение[7], купоросное масло[8], мышьяковое масло[9], сурьмяное масло[10], цинковые цветы[11] и т. д., еще более ошибочны как порождающие неправильные понятия, так как, собственно говоря, в царстве минералов, а особенно в царстве металлов не существует ни масел, ни цветов, тем более что вещества, которые обозначаются этими обманчивыми названиями, являются сильными ядами.

---

[1] *Альгаротов порошок* — хлороксид сурьмы $SbOCl$.

[2] *Алембротова соль* — двойной хлорид аммония и ртути $NH_4Cl \cdot HgCl_2$, или смесь равных частей NH_4Cl и $HgCl_2$.

[3] *Помфоликс* — хлопьевидный оксид цинка ZnO, полученный при горении цинка на воздухе.

[4] *Фагеденическая вода* — фармацевтический препарат, который приготовляли, смешивая известковую воду с раствором хлорида ртути (II). Содержал мелкодисперсный желтый оксид ртути HgO.

[5] *Минеральный турпет* — основной сульфат ртути (II) желтого цвета; вероятный состав $HgSO_4 \cdot 2HgO$.

[6] *Колькотар* — оксид железа (III) Fe_2O_3, полученный прокаливанием железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ при доступе воздуха.

[7] *Масло виннокаменное через осырение* — насыщенный раствор поташа K_2CO_3, полученного прокаливанием кислого тартрата калия («винного камня»). Поташ на сыром воздухе расплывается в маслообразную жидкость; отсюда — название препарата.

[8] *Купоросное масло* — концентрированная серная кислота, которую получили перегонкой железного купороса.

[9] *Мышьяковое масло* — хлорид мышьяка (III) $AsCl_3$ — бесцветная маслообразная жидкость.

[10] *Сурьмяное масло* — хлорид сурьмы (III) $SbCl_3$ — бесцветное вещество консистенции коровьего масла.

[11] *Цинковые цветы* — оксид цинка ZnO.

Когда мы напечатали наш «Опыт химической номенклатуры», нас упрекали в том, что мы изменяем язык, на котором говорили наши учителя, создавшие ему славу и оставившие его нам в наследство. Пожалуй, было больше оснований упрекать меня в том, что я не дал в сочинении, предлагаемом публике, исторического обзора взглядов моих предшественников, что я изложил свои воззрения, не обсуждая чужих. Из этого заключили, что я не всегда воздавал своим собратьям по науке, а еще менее иностранным химикам должную оценку, которая, однако, всегда входила в мои намерения. Но прошу читателя принять в соображение, что если начальный учебник загромождать цитатами, если заниматься в нем длинными рассуждениями об истории науки и о работах тех, кто ее преподавал, то можно потерять из вида истинную поставленную себе цель и создать книгу, чтение которой будет бесконечно скучным для начинающих. Из начального курса не следует делать ни истории науки, ни истории человеческой мысли; он должен быть доступным и ясным и не содержать ничего, могущего отвлекать внимание. Это путь, который следует постоянно сглаживать, на котором не следует оставлять никаких препятствий, могущих причинить малейшую задержку. Науки сами по себе уже представляют достаточно трудностей, даже если не вносить в них ничего постороннего. Химики, впрочем, легко увидят, что в первой части я пользовался почти только своими собственными опытами. Если местами и может случиться, что я привожу, не указывая источника, опыты или взгляды тех, кто принял те же принципы, что и я, то это следствие нашего общения, взаимного обмена мыслями, наблюдениями, взглядами, благодаря чему у нас установилась известная общность воззрений, при которой нам часто самим трудно было разобраться, кому что собственно принадлежит. Все сказанное выше о порядке, которому я старался следовать в расположении доказательств и понятий, относится лишь к первой части настоящего труда; в ней одной заключается вся применяемая мною теория; ей одной я стремился придать возможно более простую форму.

Вторая часть состоит главным образом из таблиц названий нейтральных солей. Наконец, в третьей части я дал подробное описание всех относящихся к современной химии приемов. Появление подобного рода труда, кажется, давно считалось желательным. Легко заметить, что эта третья часть не могла быть заимствована из каких-либо сочинений и что в основных ее разделах мне мог помочь только мой собственный опыт.

Я закончу, приведя дословно несколько мест из «Логики» Кондильяка: «Вместо того, чтобы наблюдать вещи, которые мы желали познать, мы предпочли их воображать. Идя от одного ложного предположения к другому, мы заблудились среди множества ошибок; когда же эти ошибки превратились в предрассудки, мы их приняли за основные положения; таким образом, мы все больше и больше сбивались с правильного пути. В конце концов мы стали рассуждать не иначе, как на основе приобретенных нами дурных привычек. Умение злоупотреблять словами, не понимая как следует их смысла, считалось нами искусством рассуждать. Когда дело дошло до такого положения, когда ошибки накопились в таком множестве, есть только одно средство восстановить порядок в нашей способности мыслить: забыть все, чему мы научились, начать наши мысли с их зарождения, проследить их происхождение, и переделать, как говорит Бэкон, человеческий интеллект.

Применить это средство тем труднее, чем люди считают себя образованнее. А потому сочинения, в которых наука излагается с особенной ясностью, точностью и последовательностью, будут доступны не всем. Те, кто ничему не учился, поймут их, пожалуй, лучше, чем те, кто учился многому, а тем более те, кто писал много ученых сочинений»[1].

В. А. Крицман

ДЖОН ДАЛЬТОН

Новая эпоха начинается в химии с атомистики (следовательно, не Лавуазье, а Дальтон — отец современной химии).

Энгельс Ф. Диалектика природы[2]

УЧЕНИК СТАНОВИТСЯ УЧИТЕЛЕМ

Из покосившегося старого сарая доносился едва слышный хор детских голосов, нараспев повторяющих за учителем отдельные слова и фразы. В центре ветхого сарая стоял худой мальчик, а на грубо сколоченных лавках разместились его ровесники и гораздо более старшие парни и девушки. Так начинал свою работу учителем двенадцатилетний Джон Дальтон, ставший впоследствии выдающимся ученым, создателем химической атомистики.

Джон Дальтон (правильнее Долтон) родился 5 сентября 1766 г. в семье бедного ткача в маленькой английской деревушке Иглсфилд, расположенной в северо-восточном уголке Англии в графстве Кумберленд. Отец Джона много работал, но многодетная семья Дальтонов жила трудно. Поэтому, когда Джону предложили заменить уехавшего из школы его родного городка учителя, двенадцатилетний мальчик вынужден был начать работать. Из своего скромного жалованья, которое очень помогало семье, Джон регулярно выделял немного денег на покупку

---

[1] Успехи химии. Вып. 5, 1943, т. 2, с. 359—367.

[2] Маркс К., Энгельс Ф. Соч., 2-е изд, т. 20, с. 608.

книг. В его домашней библиотеке появляются работы по математике, физике, английскому и латинскому языкам. Джон много занимался и в школьной библиотеке Иглсфилда, где изучил основные труды своих гениальных соотечественников Р. Бойля и И. Ньютона, работы французского биолога Ж. Бюффона и других замечательных ученых-естествоиспытателей.

Спустя три года пятнадцатилетний Джон стал работать учителем математики в школе соседнего с Иглсфилдом города Кендала. В свободное время он продолжает совершенствовать свои знания, особенно по естественным наукам. Именно в это время начались систематические метеорологические наблюдения Д. Дальтона, которые впоследствии привели его к созданию химической атомистики.

ПУТЬ В НАУКУ

С 1787 г. Д. Дальтон приступил к регулярным метеорологическим наблюдениям. Каждый день он записывал в особую тетрадь сведения о погоде и об атмосферных условиях в Кендале. Изучение погоды постепенно становится основным занятием Д. Дальтона. От простых наблюдений за погодой он переходит к анализу состава и свойств атмосферы. Особенно Д. Дальтона интересовали причины однородности состава атмосферы, хотя азот гораздо тяжелее кислорода и поэтому атмосфера, казалось бы, должна состоять из двух слоев. Юноша хотел разобраться также, как происходит распределение в атмосфере паров и газов. К этому времени Д. Дальтон становится хорошим учителем самых разнообразных предметов — математики, физики, языков. Многие горожане приглашают его для занятий с детьми. Слава о нем выходит за границы Кендаля. Д. Дальтон охотно принимает эти приглашения и в каждую из поездок берет приборы для изучения состава воздуха и атмосферных условий в различных местах северо-запада Англии. В конце 80-х и в 90-е годы XVIII в. Д. Дальтон исследовал долины и реки, поднимался на горы и перебирался через озера в родном уголке Англии. Результаты этих наблюдений, анализов послужили основой для публикации в 1793 г. книги Д. Дальтона «Метеорологические наблюдения и опыты», в которой были высказаны первые предположения о природе атмосферы и о свойствах газовых смесей. В ней еще не были изложены положения атомистической теории, но проведение нескольких тысяч метеорологических наблюдений и анализ их на основе наиболее фундаментальных физических теорий привлекли внимание крупных английских ученых к работе провинциального учителя. Благодаря их содействию вскоре Д. Дальтон был приглашен в Манчесгер преподавателем физики и математики в высшее учебное заведение «Новый колледж». С 1793 г. началась жизнь Д. Дальтона в Манчестере. Активная работа в Манчестере в городском литературно-философском обществе, которое объединяло главным образом ученых-естествоиспытателей, во многом способствовала расширению научного кругозора Д. Дальтона и привлекла его к решению актуальных задач науки. В 1794 г. Д. Дальтон стал членом Манчестерского литературно-философского общества и в том же году сделал доклад о неразличении глазом определенной части светового спектра (частичной световой слепоте). Такой слепотой страдал и сам Д. Дальтон. Однажды, стоя в пурпурной мантии, ученый убеждал окружающих, что его одеяние зеленого цвета. Позднее это явление, о котором сообщил Д. Дальтон, было названо дальтонизмом. Кроме изучения дальтонизма, он продолжает исследовать природу цвета неба, теплоты, преломления и отражения света и т. д. Но главным его занятием остается изучение атмосферы и всего комплекса метеорологических проблем: выпадение дождя, образование росы, появление водяного пара и т. д. Эти работы привели Д. Дальтона в начале XIX в. к открытию газовых законов, определяющих давление химически не взаимодействующих газов (1-й закон) и растворимость элементов газовой смеси (2-й закон).


Джон Дальтон (1766—1844).

Немалую роль в становлении Джона Дальтона как ученого сыграла дружба с известным английским социалистом-утопистом Робертом Оуэном (1771 — 1858). «Все общественные движения, которые происходили в Англии в интересах рабочего класса, и все их действительные достижения связаны с именем Оуэна»[1]. Роберт Оуэн был самым близким другом Д. Дальтона. Они часто встречались, несмотря на запрещение директора «Нового колледжа», в котором Д. Дальтон работал с 1793 до 1799 г.

НОВЫЙ ВЕК, НОВЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Начало нового, XIX века принесло Д. Дальтону новые успехи. Он приступил к решению основной проблемы естествознания — установлению структуры материи. Его интересовала природа мельчайших частиц, из которых состоят простые и сложные вещества.

---

[1] Маркс К., Энгельс Ф. Соч., 2-е изд., т. 20, с. 274.

Анализируя результаты метеорологических наблюдений, Д. Дальтон установил в начале XIX в., что причиной испарения воды служит теплота. Процесс испарения Д. Дальтон рассматривал как переход частиц воды из жидкого состояния в газообразное. Изучая поведение различных газовых смесей, он в начале XIX в. сформулировал газовые законы. В 1801 г. Д. Дальтон открыл закон парциальных давлений химически не взаимодействующих газов: давление смеси этих газов равно сумме их парциальных давлений. Спустя год Д. Дальтон открыл закон равномерного линейного расширения газов с увеличением температуры. Через несколько месяцев после этого из Парижа пришло известие об открытии этой же закономерности французским ученым Ж. Л. Гей-Люссаком.

Не начиная с Ж. Гей-Люссаком спора о приоритете открытия закона теплового расширения газов, Д. Дальтон продолжил изучение газовых смесей. Уже в 1803 г. он открыл еще один газовый закон: при растворении смеси газов в жидкости каждый газ растворяется так же, как если бы он находился лишь один в данном объеме. Растворимость отдельных газов определяется их парциальным давлением над жидкостью.

В результате этих исследований в 1803 г. Д. Дальтон создал стройную физическую теорию состава и свойств смеси газов. Вскоре, используя основные положения этой теории, Дальтон приступил к химическим исследованиям. В то время он еще не до конца понимал значения введения атомистических представлений в химию для дальнейшего развития этой науки. Д. Дальтон собирался лишь доказать всем скептикам правильность теории газовых смесей. Согласно этой теории, частицы различных газов (при одинаковых температурах и давлениях) имеют разные размеры. Гомогенная смесь газов (как, например, атмосфера — смесь азота и кислорода) образуется за счет отталкивания специальных «теплородных» оболочек атомов друг от друга.

Эксперимент, по мнению Д. Дальтона, — единственное средство перейти от абстрактных рассуждений к обоснованной теории. Для определения размеров атомов необходимо было установить их массу, которую Д. Дальтон считал основной характеристикой элементарных частиц простого и сложного вещества — атома и «сложного атома» (молекулы).

К этому времени относится появление первой в истории химии таблицы относительных атомных и молекулярных весов (масс), составленной Д. Дальтоном в сентябре 1803 г. Еще в 70 — 80-х годах XVIII в. знаменитый французский химик А. Лавуазье и англичанин Г. Кавендиш провели довольно точные анализы воды, воздуха. А. Лавуазье также изучал состав сахара, масел, жиров и т. д. Д. Дальтон не только использовал результаты проведенных ранее анализов, но и сам повторял многие из них. Установление Д. Дальтоном «относительных весов первичных частиц простых и сложных тел» (атомов и молекул), в отличие от нахождения предшественниками английского ученого «относительных весов простых тел, которые составляют соединения», имело принципиально важное значение для количественной характеристики веществ. Д. Дальтон не просто ввел в химию атомистические представления, а указал ученым, что атомы являются мельчайшими «кирпичиками», из которых состоят все окружающие тела. И эти «кирпичики» вполне материальны, они обладают такой важнейшей количественной характеристикой, как масса (вес). Поэтому на основании проведенных им количественных анализов веществ Д. Дальтон определял относительные атомные и молекулярные массы, а его предшественники не шли дальше точного установления количественного состава веществ.

Для установления состава веществ большое значение имел сформулированный Д. Дальтоном в 1803 г. закон простых кратных отношений. В соответствии с этим законом элементы могут соединяться с «кратными» (одинарными, двойными, тройными), но не с промежуточными (дробными) количествами других элементов. Причем наиболее вероятным Д. Дальтон считал соединения с самым простым соотношением количеств элементов в молекулах. Поэтому формула воды, по мнению Д. Дальтона, должна иметь вид HO, аммиака NH и т. д. Широко используя этот закон и результаты анализов веществ, Д. Дальтон в сентябре 1803 г. впервые записал в лабораторном дневнике таблицу относительных атомных и молекулярных масс четырнадцати различных веществ, среди которых вода, аммиак, оксиды азота и углерода и т. д. Атомная масса водорода была им принята впервые в истории науки за единицу.

КОГДА ПРИХОДИТ ПРИЗНАНИЕ

В 1803 г. была в общих чертах сформулирована химическая атомистика — система знаний о составе веществ, мельчайшими частицами которых являются атомы. В декабре 1803 — январе 1804 г. Д. Дальтон прочел курс в Лондонском королевском институте, где изложил основные положения нового учения. Вскоре после этого состоялось личное знакомство Д. Дальтона с английским химиком и историком химии, профессором университета в Глазго Томасом Томсоном (1773 — 1852). Т. Томсон был восхищен атомистической теорией Д. Дальтона и попросил разрешения изложить ее основы в третьем издании своего широко известного учебника «Система химии». Д. Дальтон согласился, и в 1807 г. химическая атомистика стала известна многим ученым. Но только весной 1808 г. была опубликована книга Д. Дальтона «Новая система химической философии». В этой книге автор атомистической теории впервые изложил положения физической и химической атомистики. Спустя два года Д. Даль-

тон опубликовал вторую часть этой книги, в которой были приведены многочисленные изученные им относительные атомные и молекулярные массы различных веществ: кислорода, водорода, азота, углерода, серы, фосфора, воды, оксидов серы, азота, фосфора, углерода, солей. Д. Дальтон в этой книге выдвинул предположение о существовании особых групп атомов в каждом соединении, обладающих специфическими свойствами. В дальнейшем химики подробно изучили такие группы и назвали их функциональными. В современных учебниках химии к таким группам относятся кислотные остатки, карбонилы, карбоксилы и т. д.

Уже первые публикации положений химической атомистики привлекли большое внимание ученых к теории, выдвинутой Д. Дальтоном. В 1808 г. соотечественник Д. Дальтона — У. Уолластон показал применимость закона простых кратных отношений не только к газообразным, но и к твердым телам, таким, как соли угольной, щавелевой и серной кислот. В это же время появилась работа Ж. Гей-Люссака, открывшего закон простых кратных объемных отношений при соединении газов между собой. Этот закон, открытый Ж. Гей-Люссаком, подтверждал систему химической атомистики при одном условии: необходимо было признать, что в равных объемах различных газов находится одинаковое число наименьших частиц веществ-атомов или молекул. Но это противоречит основному положению атомистической гипотезы Дальтона — атомы различных газов обладают неодинаковыми размерами. Д. Дальтон упорно ставил под сомнение результаты экспериментов Ж. Гей-Люссака о соединении двух объемов водорода с одним объемом кислорода при образовании воды, хотя данные Г. Кавендиша, А. Лавуазье и результаты экспериментов самого Д. Дальтона подтверждали наблюдения французского ученого. Стоило ему согласиться с выводом Гей-Люссака, что не только водород и кислород, но и иные газы соединяются друг с другом в простых кратных отношениях, как сразу же становилась видна логичность основного постулата атомистики Дальтона: о неодинаковых размерах атомов разных газов. Действительно, если предположить, что количество элементов в соединениях газообразных веществ пропорционально отношению объемов взаимодействующих газов, то состав воды должен выразиться формулой H_2O. При этом в равных объемах различных газов будет содержаться одинаковое число их мельчайших частиц. Если же считать, вслед за Д. Дальтоном, что в соответствии с законом простых кратных отношений формула воды HO, то частиц водорода должно присутствовать в его двух объемах столько же, сколько кислорода в одном. В этом случае полностью должно подтверждаться положение Дальтона о неодинаковом размере атомов различных газов. Поэтому Д. Дальтон в сентябре 1812 г. писал Я. Берцелиусу о выводах Ж. Гей-Люссака: «Французское учение о соединении равных объемов газов я не могу признать»[1]. Поэтому же Д. Дальтон считал, что относительный атомный вес (масса) кислорода в 7 раз больше, чем вес водорода, хотя еще Г. Кавендиш и А Лавуазье экспериментально определили, что кислород примерно в 14 раз тяжелее водорода. В наши дни установлено, что не в 14, а почти в 16 раз. Но Д. Дальтон, исходя из формулы воды HO, определял относительный атомный вес (массу) кислорода из отношения веса кислорода и водорода, необходимых для образования воды. Так приверженность Д. Дальтона к оказавшемуся впоследствии неверным важнейшему положению его химической атомистики в значительной мере затормозило развитие атомно-молекулярного учения.

За первые десять лет XIX в. Д. Дальтон провел титаническую работу, преобразившую химические знания. Создание химической атомистики, базировавшейся на окончательном признании материальности мельчайших частиц материи — атомов, открытие закона простых кратных отношений, который позволил предсказывать состав неизвестных ранее веществ, разработка химической символики — предшественницы современных химических знаков — все это сделано Д. Дальтоном — одним из крупнейших естествоиспытателей своего времени. Созданные им знаки облегчили признание химической атомистики. Уже в таблице 1803 г. алхимические изображения элементов были заменены Д. Дальтоном новыми знаками: атомы изображались кружками, внутри которых размещались точки, черточки или начальная буква латинского названия элемента. В наши дни начальная буква латинского названия элемента является главной частью его символа. Без обозначений элементов, формул их соединений, уравнений реакций, т. е. без основ химического языка, у истоков которого стоял Д. Дальтон, невозможно представить сегодняшнюю химию.

БЛАГОРОДНЫЙ РЫЦАРЬ НАУКИ

С признанием химической атомистики к Д. Дальтону пришла слава. Он стал пользоваться заслуженным авторитетом в научном мире. Но, к сожалению, Д. Дальтон после этого резко изменил стиль своей работы: стал нетерпим к возражениям, критику стал воспринимать либо как недоброжелательность противников, либо как непонимание коллег. Резкий ответ на работы Ж. Гей-Люссака, пренебрежительное замалчивание взглядов А. Авогадро, наметивших новые пути развития атомно-молекулярного учения, ярко характеризуют изменение характера научной деятельности Д. Дальтона после 1808 г. и особенно в 1810 — 1820 г. Единственно правильными представлениями о составе химических соединений Д. Дальтон считал лишь собственные

[1] Дальтон Дж. Избранные работы по атомистике. Л., 1940, с. 102.

взгляды. Создалась парадоксальная ситуация: творец основополагающей теории химии вначале приложил немало сил для того, чтобы помешать ее совершенствованию, а потом и совсем безучастно смотрел на ожесточенную полемику, которая сложилась вокруг химической атомистики.

Это можно объяснить трудным и долгим путем, который прошел Д. Дальтон при создании химической атомистики, непростыми материальными условиями его жизни и необходимостью для скромного заработка преподавания азбучных истин детям состоятельных горожан. Крупнейший ученый получал за час занятий с учениками буквально гроши, вынужден был конструировать приборы из пустых бутылочек для чернил и других малопригодных для этих целей вещей. В 1810 г. Д. Дальтон не смог даже найти денег для участия в работе Академии наук страны — Королевского общества. Поэтому в то время Д. Дальтон отказался от предложения президента Королевского общества известного английского физика и химика Г. Дэви выдвинуть кандидатуру Д. Дальтона в члены этой организации. Только спустя двенадцать лет он стал членом Королевского общества. К этому времени он был уже президентом Манчестерского литературно-философского общества, признанным ученым.

Мог ли ученый, которому ценой долгого и упорного труда удалось сформулировать новую научную теорию, поставить под сомнение один из основополагающих ее постулатов. У Д. Дальтона не было ни времени, ни сил для того, чтобы отвлечься от повседневных забот и заниматься систематически развитием положений химической атомистики. Он прекрасно понимал, что отказ от одного из основных положений этой теории потребует переосмысления всего имеющегося опытного материала, пересмотра системы установленных им относительных атомных и молекулярных масс, пересмотра положений закона простых кратных отношений, введения понятия о молекуле как основной мельчайшей частице веществ, а не рассмотрение молекулы лишь как «сложного атома» некоторых соединений. Эту работу Д. Дальтон предоставил сделать другим. Сам же он продолжал придерживаться всех положений созданной им химической атомистики.

В 1827 г. Д. Дальтон опубликовал первую часть второго тома «Новая система химической философии». В этой книге ученый описал разработанные им методы определения атомных масс различных классов сложных веществ: оксидов и сульфидов металлов, кислот, «горючих тел» и т. д.

Последние 12 лет жизни Д. Дальтон не занимался научной работой. Но он продолжал ежедневно проводить метеорологические наблюдения.

На стене небольшого домика в затерянной деревушке Иглсфилде висит мраморная доска. На ней несколько слов: «Джон Дальтон, открывший атомную теорию. Родился здесь 6 сентября 1766 года. Умер в Манчестере 27 июля 1844 года». В центре Манчестера есть памятник Джону Дальтону, в честь его открытий собираются конгрессы и съезды, биографии Д. Дальтона изданы на разных языках мира. Но самым большим памятником Джону Дальтону явилась химическая атомистика — основа современной химии.

Г. В. Быков

СМУТНОЕ ВРЕМЯ В ИСТОРИИ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ

Путешествие в прошлое всегда увлекательно — интересует ли нас время, когда шла Троянская война, или время, когда Колумб отправился на поиски Индии, или даже время, когда ученые люди не верили в существование атомов, а если и верили, то не могли, однако, сказать определенно, из скольких атомов водорода и кислорода состоит молекула воды.

ПУТЕШЕСТВИЕ В ПРОШЛОЕ БЕЗ МАШИНЫ ВРЕМЕНИ

В истории атомно-молекулярной теории это было смутное время, когда крупнейшие химики мира не могли прийти к соглашению относительно того, что теперь ясно, как день, каждому выпускнику средней школы. И мы совершим путешествие в те годы не на машине времени Герберта Уэллса и других фантастов, потому что проделать это очень просто — стоит только разложить перед собой учебники химии, изданные в наше время, на рубеже первой трети этого века, в самом его начале, на исходе третьей четверти XIX в. и в его середине. Этого достаточно. Если мы не вооружены специальными знаниями в области истории химии, дальше нам пути нет.

Путешествуя таким образом, сначала мы увидим на страницах учебников довольно знакомый «пейзаж». Затем к 20-м годам XX в. постепенно начнут исчезать электронные формулы сложных соединений, «электронное» объяснение химических реакций, затем исчезнут описания электронного строения, а вместе с ними исчезнет и формулировка периодической зависимости свойств элементов от заряда ядра, вместо этого положение элемента в периодической системе ставится в зависимость от атомной массы и появляются явные и необъяснимые исключения из этого правила, а в самой таблице элементов нет ни трансурановых, ни других элементов, полученных искусственным путем. В начале XX в. вряд ли можно встретить в учебниках упоминание об электроне, хотя он уже открыт физиками.

Пойдем дальше. В XIX в. постепенно из учебников исчезают формулы, показывающие пространственное строение молекул.

В периодической системе появляются пустые клетки вместо предсказанных Д. И. Менделеевым элементов. Но вскоре исчезает и сама таблица Менделеева — мы вступаем в эпоху, когда не был открыт еще периодический закон. Еще небольшой шаг к началу 60-х годов XIX в., и в учебниках не упоминаются структурные формулы — знакомый всем шестиугольник бензола и др.

И тем не менее пока мы еще легко могли ориентироваться в окружающем. И на каком бы своеобразном языке ни говорили ученые, которых мы встречали во время путешествия, уже в XIX в. — создатель теории комплексных соединений швейцарец Альфред Вернер, изумительный по своим обширным работам в области органической химии, немецкий химик Эмиль Фишер, создатель стереохимии и один из крупнейших физико-химиков прошлого голландец Якоб Генрик Вант-Гофф или великие русские химики Дмитрий Иванович Менделеев и Александр Михайлович Бутлеров, — нам этот язык понятен. Но вдруг, как только из 60-х годов XIX в. мы перешли в 50-е, мы перестали что-либо понимать, и почти никто из встречных химиков не сможет нам помочь... И беда не в том, что они говорят на каком-то архаичном языке, который относится к современному языку так, как латынь римлян, например, к современному французскому, а в том, что они сами говорят на разных языках, сами химики не всегда понимают друг друга. В самом деле, один и тот же оксид одни химики представляют формулой как MeO, а другие — как MeO_2, эмпирическую формулу уксусной кислоты пишут четырьмя способами: $C_4H_4O_4$, $C_8H_8O_4$, $C_2H_4O_2$, $C_2H_4O_4$. И хотя одно из этих написаний правильное, но большинство химиков вовсе не ему отдают предпочтение.

Что же произошло на рубеже 50-х и 60-х годов XIX в.? Ответ очень простой: атомно-молекулярная теория достигла той степени развития, когда химики нашли путь надежного определения молекулярных и атомных весов (масс) и пришли к соглашению относительно правильного применения терминов «атом» и «молекула». Даже школьнику может показаться удивительным, что же здесь трудного, а между тем в 1860 г. был созван 1-й Международный конгресс химиков специально для обсуждения этих вопросов.

Но еще более удивительным представляется то, что правильный путь, на который химики вступили после 1860 г., был найден на 50 лет раньше, а именно в 1811 г. итальянским физиком А. Авогадро. Однако атомно-молекулярная теория претерпела удивительные злоключения, прежде чем взгляды Авогадро были приняты.

Лауреат Нобелевской премии, один из крупнейших химиков современности Лайнус Полинг в 1956 г. в связи со 100-летней годовщиной смерти А. Авогадро сказал: «Если бы идеи Авогадро были приняты в 1821 г. (дата появления третьей и самой про-

странной статьи Авогадро на эту тему. — *Г. Б.*), история химии, а также мировая история была бы, без сомнения, совсем иными» [1].

Проследим теперь за драматической историей атомно-молекулярной теории, последовательно выводя на сцену главных героев этой исторической хроники. Начало ее можно отнести к 1807 г., когда была опубликована впервые атомистическая гипотеза Дальтона, а конец — к 1860 г., первому Международному конгрессу химиков. Конечно, у этой исторической хроники должен быть еще пролог, потому что, не говоря уже о древних атомистах, гипотеза о существовании атомов, а затем и молекул встречается у виднейшего представителя эпохи Возрождения Джордано Бруно (1548—1600), французского философа, физика и астронома Пьера Гассенди (1592—1655), у его современника, соотечественника, еще более знаменитого философа и физика Рене Декарта (1596—1650), у крупнейшего английского химика и физика Роберта Бойля (1627—1691) и его соотечественника великого физика Исаака Ньютона (1642-1727), у одного из самых разносторонних ученых XVIII в. Михаила Васильевича Ломоносова (1711—1765) и у многих других. Эту эстафету как бы принял скромный учитель математики в Манчестере Д. Дальтон.

АТОМИСТИКА ДАЛЬТОНА

Д. Дальтон был поклонником И. Ньютона и его атомистического учения, но по сравнению с И. Ньютоном и другими атомистами (своими предшественниками) он сделал огромный шаг вперед, превратив атомистику в количественную науку, а именно приписав атомам различных химических элементов различную массу. Для того чтобы ее вычислить, Д. Дальтон должен был перейти из области физики в область химии, потому что к этому времени уже имелись химические анализы состава водяного пара, аммиака, оксида углерода (IV) и некоторых других газов. Но так как способы анализа были тогда слишком несовершенны, Д. Дальтон сам принимается за исследования химического состава и плотности газообразных соединений и в 1805 г. впервые публикует свои данные об относительных весах (массы) атомов различных элементов и химических соединений «сложных атомов» (молекул). В 1808 г. в книге «Новая система химической философии» (часть 1) Д. Дальтон излагает основы разработанной им химической атомистики, в том числе описывает способы определения атомных и молекулярных масс, приводит таблицу атомных весов и предлагает наглядное изображение состава химических соединений.

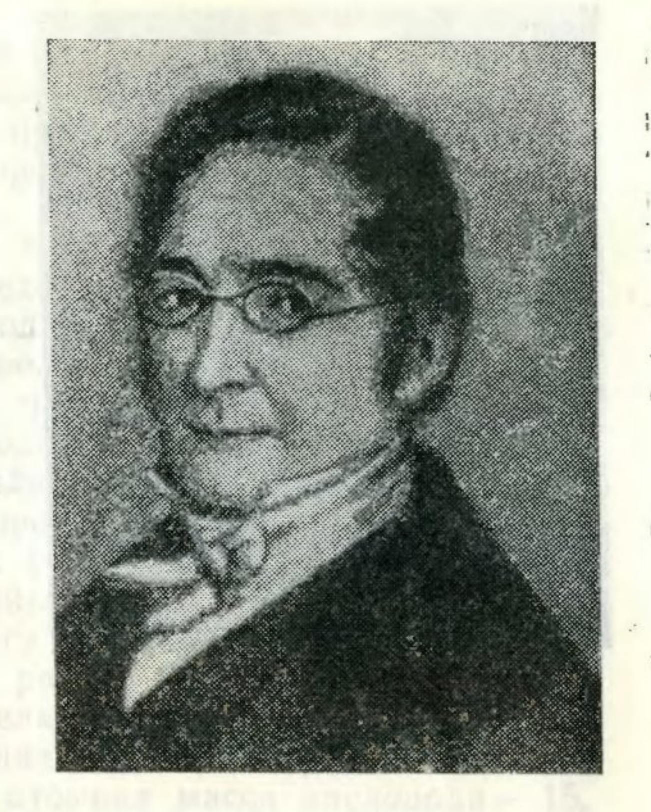
[1] P a u l i n g L. Amedeo Avogadro nel centenario delle morte. — La solenne celebrazione di Avogadro in Campidoglio. Roma, 1955—1956, p. 176.

Так как у Д. Дальтона не было никаких оснований для того, чтобы правильно судить о числе атомов различных элементов в молекулах соединений, он сделал самое простое предположение: если два элемента А и В образуют между собой одно соединение, то оно имеет состав АВ, если два этих элемента образуют между собой два соединения, то одно из них имеет состав АВ, а второе AB_2 или A_2B и т. д. Согласно Д. Дальтону, состав воды должен быть выражен формулой НО (вместо H_2O; о существовании пероксида водорода Д. Дальтон не имел представления), аммиака HN (вместо H_3N), оксида азота NO (правильно), ангидрида азотной кислоты, или «селитряной кислоты», по терминологии того времени, NO (вместо N_2O_5), оксида углерода CO (правильно), оксида углерода CO_2 (правильно), метана CH_2 (вместо CH_4), этилена CH (вместо C_2H_4) и т. д. Зная отношение элементов в этих соединениях (определенное еще недостаточно точно) и приняв атомную массу водорода за единицу, Д. Дальтон вычислил атомные массы кислорода 5,5 (вместо 16), углерода 4,3 (вместо 12), азота 4,2 (вместо 14) и т. д. Отсюда и молекулярные массы (у Д. Дальтона «веса сложных атомов») воды 6,5 (вместо 18), аммиака 5,2 (вместо 15), оксида углерода (II) 9,8 (вместо 28), метана 6,3 (вместо 16), этилена 5,9 (вместо 28) и т. д.

Количественная теория атомного состава химических соединений объяснила существование открытого в те же годы Ж. Прустом закона постоянства состава и привела Д. Дальтона к формулировке закона кратных отношений — эти два важнейших закона химии с тех пор излагаются в каждом учебнике химии. Тем не менее для дальнейшего развития химической атомистики необходимо было найти либо способ определения атомного состава молекул, либо способ определения молекулярного веса.

ВТОРОЙ ЗАКОН ГЕЙ-ЛЮССАКА

Уже в 1811 г. А. Авогадро показал, как совершенно безупречно можно определить атомный состав молекул и молекулярную массу химических соединений, которые существуют в виде газа или паров. Этому предшествовала формулировка 30-летним французским физиком и химиком Жозефом Гей-Люссаком (1778—1850) закона простых объемных отношений для реакций между газообразными веществами. До этого в 1802 г. Ж. Гей-Люссак установил уже зависимость объема газов от температуры. Эта зависимость носит название первого закона Гей-Люссака, а закон объемных отношений, открытый им в 1805—1808 гг., назван вторым законом Гей-Люссака. Гей-Люссак показал, что 2 объема водорода, соединяясь с 1 объемом кислорода, дают 2 объема водяного пара; 3 объема водорода с 1 объемом азота дают 2 объема аммиака; 1 объем водорода с одним объемом хлора дают 2 объема хлороводорода и т. д.



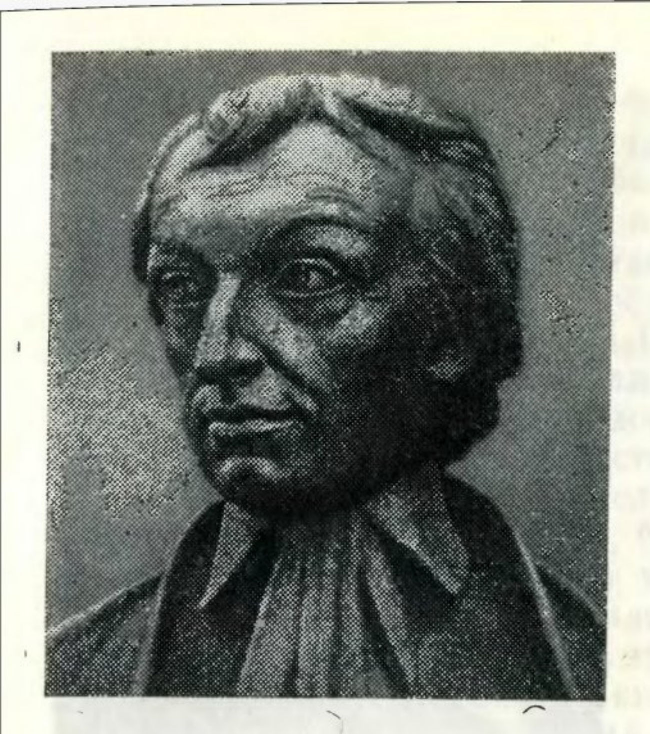
Жозеф Луи Гей-Люссак (1778—1850).

Ж. Гей-Люссак не сделал никаких выводов о связи открытого им закона с атомистической теорией Д. Дальтона, потому что считал недопустимым, как и многие другие ученые того времени, высказывать предположения, которые невозможно проверить опытом, а прямым путем предположение о существовании атомов проверить нельзя было не только во времена Ж. Гей-Люссака, но и на протяжении всего XIX в. Установить такую связь было не так-то просто, как это видно из отношения к закону Гей-Люссака самого Д. Дальтона. Факты, показывающие, что все газовые законы (Бойля — Мариотта, первый закон Гей-Люссака, закон парциальных давлений Дальтона) справедливы для всех газов, привели Д. Дальтона сначала к убеждению, что частицы всех газов (при одинаковых давлении и температуре) находятся на одинаковом расстоянии друг от друга и что, следовательно, в одинаковых объемах число частиц газов (водорода, хлора, кислорода, азота и др.), согласно тому же принципу Дальтона, одно и то же.

Чаще бывает так, что, когда ученые сталкиваются с противоречивыми выводами из фактов, они оставляют на будущее разрешение противоречий, на то время, когда накопится больше фактов, а может быть, появятся новые теоретические соображения, которые «снимут» эти противоречия. Так было бы и с противоречием между атомистической теорией Дальтона и вторым законом Гей-Люссака, если бы не появилась статья А. Авогадро, в которой было указано, как можно преодолеть возникшие трудности.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ АВОГАДРО

Амедео Авогадро (1776—1856), или полнее Лоренцо Романо Амедео Карло Авогадро ди Кваренья эдди Черрето, сын служащего судебного ведомства, родился и бóльшую часть жизни провел в Турине, в то время столице Пьемонта — королевства на северо-западе нынешней Италии. А. Авогадро получил домашнее образование, а затем по окончании лицея стал юристом.



Амедео Авогадро (1776—1856).

В 20 лет он был уже доктором церковного законоведения, в 25 лет он начинает настойчиво изучать математику и физику, а спустя еще восемь лет представляет в Туринскую Академию наук свою первую работу по физике из области электричества, которая тогда усиленно разрабатывалась итальянскими физиками А. Вольта, В. Гальвани и др. В те времена нередко было так, что юристы, богословы, ремесленники, не говоря уже об аптекарях, увлекались естественными науками и становились видными физиками, химиками, биологами, астрономами или математиками. Так, например, величайший химик XVIII в. А. Лавуазье был вначале юристом, крупнейший химик первой половины XIX в. Юстус Либих начал учиться в университете на философском отделении, некоторые были самоучками, как ученик переплетчика Майкл Фарадей.

А. Авогадро также стал физиком-самоучкой, но это не помешало ему получить много ценных результатов в различных областях физики. Кроме электричества, он занимался изучением зависимости давления и объема газов и жидкостей от температуры, удельными теплоемкостями, удельными и молекулярными объемами. Будучи профессором «высшей физики» в Туринском университете, в 60-летнем возрасте он написал четырехтомное руководство — первый в истории оригинальный курс молекулярной физики, содержащий элементы и физической химии. И тем не менее свое имя А. Авогадро обессмертил работами по атомно-молекулярной теории, первая из которых вышла в 1811 г., а последующие — в 1814 и 1821 гг.

Сам А. Авогадро скромно указывал на то, что он лишь внес уточнение в атомистическую систему Д. Дальтона, приняв во внимание результаты опытов Ж. Гей-Люссака. А. Авогадро снова выдвигает гипотезу, которую принимал сначала Д. Дальтон, но затем от нее отступился, а именно, что в равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число частиц (молекул). Отсюда вытекает вывод (огромное значение для науки XIX в.) о том, что относительную молекулярную массу химических соединений в газообразном состоянии можно вычислить из их плотностей в этом состоянии. Например, отношение плотностей кислорода и водорода (или

отношение равных объемов этих газов) сразу дает отношение их молекулярных масс. А. Авогадро для этих двух газов находит отношение 15 : 1 (вместо правильного 16 : 1), отношение молекулярных масс азота и водорода у А. Авогадро равно 13 : 1 (вместо 14 : 1) и т. д.

Поскольку объемы водорода и кислорода при образовании воды относятся как 2 : 1, то, следовательно, на каждую молекулу кислорода при этом приходится две молекулы водорода и образуются две молекулы воды. Для объяснения этого А. Авогадро сделал еще одно предположение, которое было тем более смелым, что оно расходилось с мнением Д. Дальтона и его последователей. А. Авогадро предположил, что частицы простых газов (водорода, кислорода, азота, хлора) состоят не из атомов, а из многоатомных (чаще двухатомных) молекул. Отсюда легко найти и их атомные массы. Поскольку молекулярную массу водорода А. Авогадро принимает за 1, то, очевидно, атомная масса водорода равна $^1/_2$. Если, однако, поступить так, как мы привыкли делать (принять атомную массу водорода за 1), то молекулярная масса водорода, согласно А. Авогадро, станет равной 2, атомная масса кислорода — 15, азота — 13, хлора — 34 и т. д.

Этот способ рассуждения позволяет определять атомные массы неизвестных элементов, если существуют в газообразном состоянии их соединения. Например, зная молекулярную массу оксида углерода (IV) или оксида углерода (II), легко вычислить атомную массу углерода (у А. Авогадро она равна 11,4 вместо 12). Сравнение результатов расчетов атомных масс у А. Авогадро и Д. Дальтона показывает, какой огромный шаг в развитии атомно-молекулярной теории был сделан А. Авогадро. Однако пьемонтский физик, как нам ни покажется это странным, не нашел последователей. Впрочем, это не совсем точно.

А. АМПЕР, Ж. ДЮМА, М. ГОДЭН

Французский физик Андре Мари Ампер (1775—1836), имя которого навсегда осталось среди имен основоположников физики благодаря созданию им в 1820 г. основ электродинамики, за шесть лет до этого, т.е. в 1814 г., высказал сходные взгляды. А. Ампер, так же как и А. Авогадро, принимает, что частицы (молекулы) газа находятся на одинаковом расстоянии друг от друга и что их число пропорционально объему газа, но, в отличие от А. Авогадро, частицы водорода, кислорода и азота состоят, согласно А. Амперу, из четырех атомов, а хлора — даже из восьми. В молекулу воды, следовательно, входят четыре атома водорода и два кислорода. У А. Ампера отправной точкой для рассуждений, так же как и у А. Авогадро, имя которого он вскользь упоминает, служит второй закон Гей-Люссака.

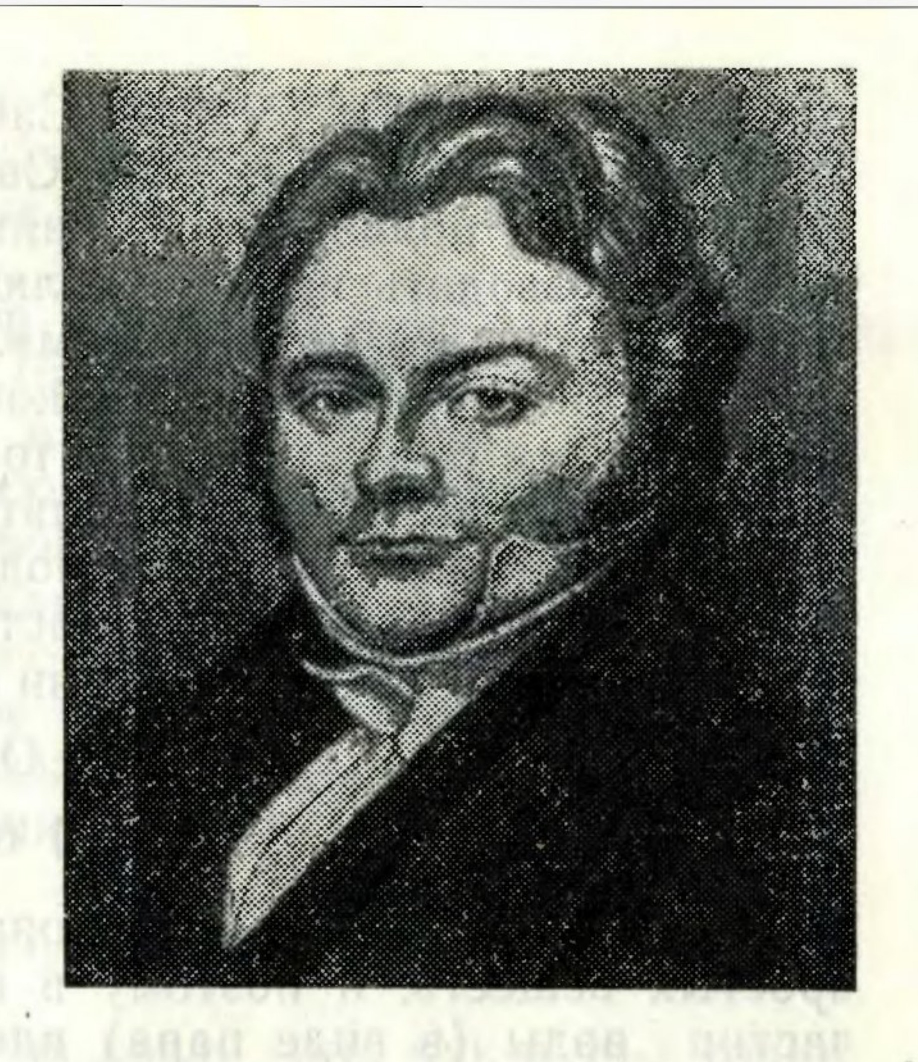
Именно статья А. Ампера произвела наибольшее впечатление на французских химиков, в том числе на восходящую звезду среди них — Жана Батиста Дюма (1800—1884). Будучи фармацевтом в Женеве, Ж. Дюма познакомился там с местными химиками и проявил свои способности в экспериментальных исследованиях. В 1821 г. он переезжает в Париж и поступает в качестве препаратора (лаборанта) в Политехническую школу (одно из крупнейших высших учебных заведений Франции). В 1826 г. Ж. Дюма предлагает свой метод определения плотности паров, который имел значительные преимущества перед способом Гей-Люссака и мог быть применен также ко многим органическим веществам. Это важное усовершенствование лабораторной аппаратуры сразу обратило на себя внимание химиков.

Ж. Дюма сначала с энтузиазмом принял идеи А. Ампера и тотчас же применил свой метод исследования паров к различным веществам. Однако он нашел, что частицы некоторых элементов в парах состоят не из двух, а из иного числа атомов: ртути из одного атома (это принимал в 1821 г. уже сам Авогадро), фосфора из четырех, а серы из шести атомов. Эти исключения ставили в глазах Ж. Дюма и некоторых других химиков под сомнение плодотворность самого определения атомных и молекулярных масс через плотности паров химических соединений. И кроме того, поскольку Ж. Дюма опирался на менее точные и менее четкие представления А. Ампера, он был дальше от истины, чем А. Авогадро, и во многих других вопросах.

Так, Ж. Дюма молекулярную массу одних соединений определял так же, как и А. Авогадро, а других — по весовому количеству, содержащемуся в объеме, вдвое большем, т. е. отвечающему фактически 2 моль. Предпочтение первому или второму способу отдавалось им на основании некоторых часто интуитивных соображений. Таким образом, Ж. Дюма внес путаницу в определение молекулярных масс.

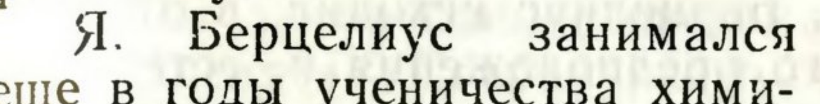
Вычислитель парижского Бюро долгот (научного учреждения, издававшего справочники по астрономии, метеорологии и навигации) Марк Антуан Годэн (1804—1880) в 1833 г. опубликовал большую статью, в которой повторяет во многом идеи А. Авогадро, правильно истолковывая опытные результаты Ж. Дюма и других химиков по определению плотности паров некоторых веществ. М. Годэн иногда даже буквально повторяет А. Авогадро, однако не упоминая его имени, а ссылаясь только на А. Ампера. Статья М. Годэна не получила большого числа откликов в литературе того времени. Это объясняется тем, что М. Годэн почти не был известен как химик. Все же есть основания считать, что она послужила началом для реформы молекулярной теории, предложенной в 40-х годах Ш. Жераром.

РОЛЬ Я. БЕРЦЕЛИУСА В СОЗДАНИИ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ



Йенс Якоб Берцелиус (1779—1848).

Прежде чем перейти к реформе Ш. Жерара, надо рассказать о том, как химики обходились при установлении атомных и молекулярных масс весов и формул без теории А. Авогадро. Здесь основным законодателем был шведский химик Йенс Якоб Берцелиус (1779—1848), к которому в 20—30-х годах XIX в. химики относились почти так же, как католики к папе римскому.



Я. Берцелиус занимался еще в годы ученичества химией, в течение нескольких лет (1807—1815) был профессором медицины и фармации и только затем получил кафедру химии и небольшую лабораторию, в которой он провел много замечательных исследований. Он открыл несколько элементов, в том числе кремний (1823), с исключительной для своего времени точностью определил элементарный состав многих неорганических и органических соединений, изучил действие электрического тока на растворы солей и т. д. Ему также принадлежит экспериментальное подтверждение и разработка открытого Д. Дальтоном закона кратных отношений, создание электрохимической теории строения и поведения в реакциях химических соединений. Особенно большое влияние на развитие химии в первой половине XIX в. имел учебник химии Я. Берцелиуса, первое издание которого вышло в 1808—1812 гг., и его ежегодные обзоры успехов в области химии и других естественных наук, начавшие выходить с 1821 г. Учениками Я. Берцелиуса, работавшими у него в Стокгольме, были многие видные химики того времени, а в научной переписке с ним состояли все крупные химики первой половины XIX в. Поэтому влияние Я. Берцелиуса на взгляды химиков, в том числе и в области атомно-молекулярной теории, было огромным. Ученый горячо принял атомистическую гипотезу Д. Дальтона, в том числе и его предположение о том, что частицы элементов в свободном состоянии одноатомны. При определении элементарного состава (вывода формулы) и затем атомной массы Я. Берцелиус прибегал к некоторым допущениям. Он считал, например, что кислоты и оксиды металлов, сходные по свойствам, содержат одинаковое число атомов кислорода, поэтому формулы всех оксидов металлов он писал

сначала как MeO_2 (NaO_2, CaO_2 и т. д.), затем изменил на MeO (NaO, CaO и т. д.). Сам Я. Берцелиус признавался: «Я вынужден принимать во внимание массу косвенных соображений и выводить из них заключение, которое в данное время кажется наиболее подходящим».

Когда Я. Берцелиус познакомился с законом Гей-Люссака, он попытался сочетать его с атомистической теорией Д. Дальтона, принимая вслед за Д. Дальтоном, что в равных объемах простых газообразных тел (водорода, кислорода) содержится одинаковое число одноатомных частиц, но что частицы воды, образовавшиеся при взаимодействии водорода с кислородом:

$$2H+O=H_2O$$

$$2 \text{ об.} + 1 \text{ об.} = 2 \text{ об.}$$

находятся на большем расстоянии друг от друга, чем атомы простых веществ, и поэтому в одном и том же объеме число частиц воды (в виде пара) вдвое меньше, чем число частиц (атомов) водорода. Ясно, что Я. Берцелиус исходил, в отличие от А. Авогадро, из неправильного предположения и, естественно, натолкнулся на многие трудности. Например, образование аммиака, по Я. Берцелиусу, можно выразить так:

$$3H+N=H_3N$$

$$3 \text{ об.} + 1 \text{ об.} = 2 \text{ об.}$$

Значит, расстояние между частицами в парах аммиака и воды неодинаковое, если сравнить с расстоянием между атомами водорода и т. д. Получился полный разнобой. В результате Я. Берцелиус почти перестал прибегать к данным о плотностях паров при определении атомных и молекулярных масс. Однако он воспользовался другими данными.

В 1819 г. французские физики П. Дюлонг и А. Пти открыли, что произведение атомной массы на теплоемкость простого вещества в твердом состоянии — величина примерно постоянная, и в том же году немецкий химик Э. Митчерлих открыл, что сходные между собой вещества образуют кристаллы одинаковой формы. И хотя из закона атомных теплоемкостей (П. Дюлонга и А. Пти) и закона изоморфизма (Э. Митчерлиха) имелось много исключений, а определение удельных теплоемкостей было произведено для очень небольшого числа элементов и с недостаточной точностью, Я. Берцелиус принял их за основу в определении атомных масс и элементарного состава химических соединений. Я. Берцелиус руководствовался несколькими правилами, которые противоречили друг другу. На основании сходства соединений он приписал оксиду серебра формулу AgO (вместо Ag_2O), аналогичные формулы дал и для оксидов щелочных металлов. И только в 1840 г. французский физик и химик Анри Виктор Реньо (1810—1878), известный тщательностью постановки опытов и точностью полученных результатов, пользуясь своими данными по удельным теплоемкостям, исправил формулу оксидов и атомные массы щелочных металлов и серебра.

Три элемента — углерод, бор и кремний — не подчинялись закону П. Дюлонга и А. Пти (причины этой аномалии были объяснены А. Эйнштейном уже в XX в.). Поэтому этим законом нельзя было руководствоваться при определении атомной массы углерода и при выводе формул большого числа органических соединений (А. Реньо, например, для оксида углерода принял формулу C_2O_2), и именно здесь возникла большая путаница в связи с применением химиками для одних рядов органических соединений правильных, а для других — удвоенных формул, введенных Ж. Дюма.

СИСТЕМА ЭКВИВАЛЕНТОВ Л. ГМЕЛИНА

Путаница еще больше возросла после того, как в 40-х годах вошла в употребление система «соединительных весов», или «эквивалентов». Современному читателю трудно понять, почему эта система была введена и большинство химиков ею пользовались. Здесь также проявилось стремление к принципу простоты. Химики, применявшие эту систему, рассуждали примерно так: примем количество атомов водорода, галогенов, азота, щелочных металлов, серебра и других элементов, которые либо соединяются с одним атомом кислорода, либо замещают его, за их атомные массы, а чтобы не путать с атомными весами (массами) Берцелиуса, назовем эти количества эквивалентными. Тогда формула воды будет HO, хлороводорода HCl, оксидов серебра и щелочных металлов MeO (прежняя берцелиусовская формула сохранялась для CaO и аналогичных оксидов).

Реакции замещения при использовании таких формул выражаются проще, например:

$$AgO+HCl=AgCl+HO$$

вместо

$$Ag_2O+2HCl=2AgCl+H_2O$$

Поскольку эквивалент водорода был принят за единицу, то эквиваленты хлора и серебра должны быть равны их прежним атомным массам, а кислорода, серы, углерода, кальция и других металлов оказались вдвое меньше их атомных масс. Возможность применения такой системы эквивалентов была показана немецким химиком Леопольдом Гмелиным (1788—1853) в пятитомном учебнике химии, выходившем четвертым изданием в 40-х годах XIX в. Эквиваленты Л. Гмелина, кроме того, во многом напоминали систему атомных масс Д. Дальтона.

Таким образом, с обозначением химических соединений формулами произошла двойная путаница: наряду с атомными

5—1213

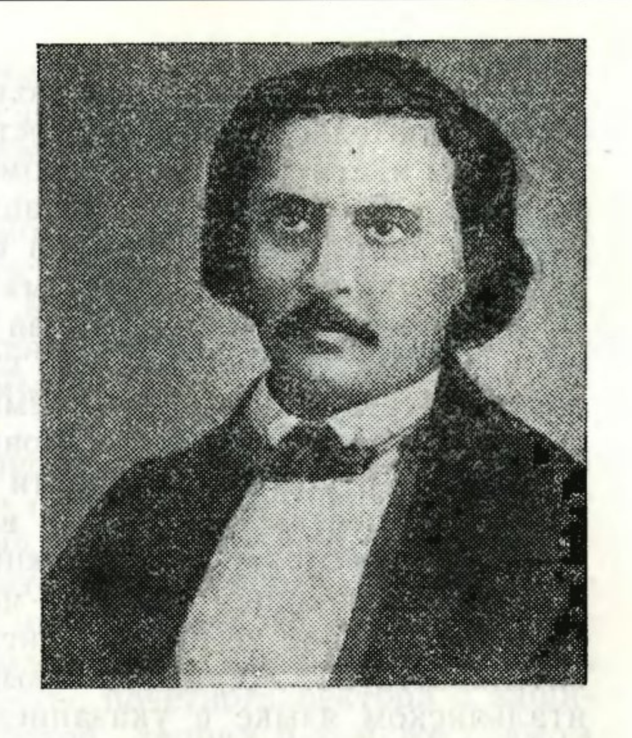
массами (к тому же не всегда точными и правильно определенными), как у Я. Берцелиуса, применялись для некоторых элементов вдвое меньше эквивалентные массы, а наряду с правильными молекулярными формулами еще и формулы, отвечающие удвоенной молекулярной массе. Поэтому даже формулу воды можно было встретить написанной в четырех вариантах: H_2O, HO, H_4O_2 и H_2O_2, из которых только одна выражала правильно ее атомный состав и молекулярную массу.

Как же химики выбрались из этого хаоса на путь, указанный еще А. Авогадро? В результате реформы атомно-молекулярной теории. И заслуга в ее проведении принадлежит французскому химику Ш. Жерару и итальянскому химику С. Канниццаро.

Ш. ЖЕРАР. НАЧАЛО РЕФОРМЫ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ

Шарль Фредерик Жерар (1816—1856) в молодые годы обучался торговому делу, но посланный для этой цели отцом в Лейпциг, познакомился там с немецкими химиками и избрал химию своей профессией. Вернувшись в Париж, он работал в лаборатории Ж. Дюма и опубликовал ряд статей (1842), в которых он начал реформу атомно-молекулярной теории. В связи с этим он разошелся во взглядах с Ж. Дюма и многими другими крупнейшими французскими и зарубежными химиками. Этому способствовало и то, что Ш. Жерар в революцию 1848 г. был сторонником революционеров, а Ж. Дюма поддерживал королевский режим. Ж. Дюма всячески препятствовал представлению Ш. Жерару профессорской кафедры в Париже, и только под конец своей жизни Ш. Жерару удалось получить нормальные условия для работы в Страсбурге.

В своих статьях Ш. Жерар впервые после А. Авогадро предложил способ определения молекулярных весов газообразных веществ по плотности их пара или газа. К этому времени химики уже были знакомы, кроме аномалий, открытых Ж. Дюма для паров серы, фосфора и мышьяка, еще и с тем, что определенные по плотности пара молекулярные массы некоторых соединений (серной кислоты, пятихлористого фосфора, хлорида аммония) не согласуются с молекулярными массами, найденными при изучении реакций этих соединений. Ш. Жерар еще не знал, что эти аномалии объясняются разложением серной кислоты (в парах) на воду и оксид серы (VI), пятихлористого фосфора на треххлористый фосфор и хлор, хлорида аммония на хлороводород и аммиак. Поэтому он допускал, что в некоторых случаях истинную молекулярную массу соединения надо соотносить не с 2 объемами, а с 1 или 4 (или даже с $^1/_2$ или $^1/_4$ объема, принятого за единицу), т. е. отвечающего одному атому водорода. При этом Ш. Жерар исходил из атомных масс, а не из эквивалентов. Формула воды у него H_2O, а формулы



Шарль Жерар (1816—1856).

оксидов щелочных металлов и серебра Me_2O. Но в то же время, не обращая внимания на данные по атомным теплоемкостям и изоморфизму, Ш. Жерар оксидам других металлов также придал формулу Me_2O. Поэтому оксиды кальция и магния у Ш. Жерара Ca_2O, Mg_2O и т. д. Непоследовательность Ш. Жерара в определении молекулярных масс по плотности паров соответствующих соединений и ошибочные атомные массы большинства металлов привели к тому, что многие химики не последовали за Ш. Жераром. Да и сам он выпустил в 1853—1856 гг. четырехтомный курс органической химии, в котором, хотя и применял «двухобъемные» формулы органических соединений, сохранил вплоть до середины четвертого тома знаки элементов, отвечающие их не атомным, а эквивалентным массам. И когда Ш. Жерара спросили, почему он поступил так непоследовательно, он ответил: «Иначе мою книгу никто не стал бы покупать».

С. КАННИЦЦАРО. ЗАВЕРШЕНИЕ РЕФОРМЫ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ

Устранить непоследовательности Ш. Жерара и завершить реформу атомно-молекулярной теории выпало на долю Станислао Канниццаро (1826—1910).

С. Канниццаро — одна из наиболее ярких фигур среди химиков XIX в. Родился он в семье начальника полиции на острове Сицилия, входившем тогда в состав Неаполитанского королевства, но затем, еще будучи студентом-медиком Палермского университета, С. Канниццаро сблизился с противниками этого режима, участвовал в восстании 1848 г., был членом и даже секретарем сицилийского парламента, в качестве артиллерийского офицера и комиссара сицилийского правительства, организовывал сопротивление королевским войскам, бежал после поражения восстания из Сицилии во Францию, был заочно приговорен к смертной казни...

В эмиграции С. Канниццаро выполнил свою первую работу по химии, хотя химическое образование получил у основателя школы итальянских химиков Рафаэле Пириа в Пизанском университете еще до восстания в Сицилии.

В 1851 г. С. Канниццаро получил приглашение от пьемонтского правительства занять место преподавателя химии в Техническом институте в маленьком городке Алессандрии. Р. Пириа советовал ему принять приглашение, хотя бы для того, чтобы уделить внимание «несчастной стране, которой можно служить ретортой так же, как и ружьем»[1].

В то время в Алессандрии за революционные заслуги С. Канниццаро был устроен горячий прием и даже был призыв к рабочим посетить лекции, читаемые «нашим героем». Здесь, несмотря на очень тяжелые условия, ученый сделал несколько блестящих открытий в области органической химии. Однако в 1856 г. он перешел на работу в Генуэзский университет и вот там при подготовке курса лекций столкнулся с неудовлетворительным состоянием атомно-молекулярной теории, глубоко проанализировал ее истоки в истории химии, увидел непоследовательность Ш. Жерара и выступил в 1858 г. со статьей на итальянском языке с указанием пути к завершению реформы атомно-молекулярной теории, начатой Ш. Жерaром.

С. Канниццаро, во-первых, предложил принять в качестве руководящего принципа при определении молекулярных масс способ Авогадро, а во-вторых, при определении атомных масс металлов следовать закону атомных теплоемкостей и учитывать также данные, которые химики приобрели к тому времени относительно превращения химических соединений друг в друга. Однако не так-то просто преодолеть приверженность химиков, особенно старшего поколения, к старым взглядам («Привычка в науке составляет такой же закон, как и в обычной жизни»,— говорил Ш. Жерар). Это особенно почувствовалось на 1-м Международном конгрессе химиков в начале сентября 1860 г. в Карлсруэ, созванном по инициативе немецкого химика Августа Кекуле (1829—1896), в то время бывшего профессором химии в Гентском университете (Бельгия).

Главным противником реформы атомно-молекулярной теории на конгрессе был Ж. Дюма, пользовавшийся огромным авторитетом не только за свои научные заслуги, но и благодаря своей близости к императорской власти во Франции.

С. Канниццаро перед конгрессом уже успел побывать в Сицилии, которую гарибальдийцы освободили, на этот раз навсегда, от власти неаполитанских Бурбонов. Сразу же из Сицилии С. Канниццаро отправился в Германию. Его выступление на конгрессе в Карлсруэ произвело сильнейшее впечатление на присутствующих, особенно на молодое поколение. Д. И. Менделеев в своей корреспонденции с конгресса, излагая сущность выступления С. Канниццаро, писал: «...я не могу, конечно, передать вам того воодушевления, той здоровой энергии, вполне

---

[1] Цит. по кн.: Быков Г. В., Крицман В. А. Станислао Канниццаро. М., Наука, 1972, с. 21.

сложившегося убеждения, которые так могущественно действовали на слушателей»[1]. «Пелена спала с глаз» — так характеризовал впечатление от доводов С. Канниццаро немецкий химик Лотар Мейер[2].

Борьба за реформу атомно-молекулярной теории продолжалась и после конгресса. Еще многие годы почти во всех странах (Англия, Германия, Франция и Россия) слышались голоса химиков, с сомнением относившихся к самой атомистической теории на основании того, что прямым путем доказать существование атомов невозможно.

В 1869 г. президент Лондонского химического общества Уильямсон так охарактеризовал отношение химиков к атомной теории: «Думаю, я не преувеличу, если скажу, что, с одной стороны, все химики применяют атомную теорию, а с другой — значительное число их смотрит на нее с недоверием, а некоторые — с откровенной неприязнью»[3]. Через три года, в 1872 г., С. Канниццаро выступил в качестве почетного лектора с защитой и обоснованием атомистической теории в том же самом Лондонском химическом обществе.

Разногласия, однако, сохранились вплоть до того момента, когда в результате работ физиков, в частности открытия электрона в 1897 г., были получены неопровержимые доказательства существования атомов. До этого же времени успехи в развитии химии приходились на долю тех ученых, которые принимали атомно-молекулярную теорию в форме, данной ей С. Канниццаро. Д. И. Менделеев считал С. Канниццаро своим предшественником, потому что установленные им атомные массы послужили Д. И. Менделееву основой при открытии периодического закона и разработке периодической системы элементов. А. М. Бутлеров считал установление правильных представлений о молекуле необходимой предпосылкой для возникновения теории химического строения.

Смутное время в истории атомно-молекулярной теории можно сравнить с бездорожьем, когда химики бродили по хаотическому переплетению еле заметных тропинок, часто заводивших в тупик. Когда же оно миновало, в периодическом законе и теории химического строения неорганическая и органическая химия как бы получили две широкие магистрали для быстрого продвижения к новым открытиям элементов, синтезу ранее не предвиденных соединений, к получению новых материалов, необходимых для техники и повседневной жизни.

---

[1] Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 662.
[2] См.: Ostwald's Klassiker, N 30, S. 59.
[3] Williamson A. W. On the Atomic Theory.— J. Chem. Soc., 1896, vol. 22, p. 331.

С. А. Погодин

ИЗ ИСТОРИИ ХИМИЧЕСКОГО ЯЗЫКА

Химия, подобно каждой науке, имеет свой профессиональный язык. Химический язык уходит своими корнями в глубокую старину. Уже в древнем Египте для обозначения некоторых веществ применялись особые иероглифы, т. е. символические изображения. На стенах и колоннах древнеегипетских дворцов и храмов можно видеть знаки воды (две или три волнистые черты одна под другой), золота (кружок с точкой в центре, кружок с лучами), серебра (лунный серп). В дошедших до нас немногих древних рукописях, содержащих химические сведения, имеются знаки металлов, минералов, сплавов и др. Все эти знаки носят характер идеограмм — выражают целые слова или понятия, а не звуки или слоги.

Подобными же идеографическими знаками широко пользовались и средневековые алхимики. Кроме того, они прибегали к аббревиатурам — буквенным сокращениям названий (обычно латинских) веществ, аппаратуры, операций.

Число алхимических знаков достигало нескольких тысяч, причем для одного и того же вещества существовали десятки знаков (например, около 60 для ртути, до 50 для меди). Нередко одними и теми же (или очень похожими по начертанию) знаками обозначались совершенно различные вещества. Разобраться в таком хаосе было чрезвычайно трудно. Тем не менее алхимики и даже химики второй половины XVIII в. упорно придерживались этих знаков. Один из видных ученых того времени, шведский химик и минералог И. Г. Валлериус (1709—1785) так писал о пользе старинных химических знаков: 1) они не делают общедоступным то, что древние авторы желали сохранить в тайне; 2) не позволяют знахарям и шарлатанам узнать состав лекарств; 3) скрывают от больных средства, прописываемые им врачами; 4) дают возможность писать сокращенно[1].

На рисунке 23 изображены некоторые химические знаки XVII—XVIII вв. Расшифровка этих знаков и перевод латинских названий веществ даны в таблице. Прежде всего обращает на себя внимание большое разнообразие и произвольный характер старинных химических знаков. Тем не менее химики того времени пытались дать знакам некое обоснование. Самые древние знаки семи металлов обычно считали тождественными со знаками семи планет древнего мира и средних веков. Знаки золота (Солнца) и серебра (Луны) понятны без пояснений. Знаки других металлов принято считать атрибутами мифологических божеств: ручное зеркало Венеры (медь), щит и копье

[1] См.: Wallerius I. G. Physische Chemie. Gotha, 1761, t. 1, s. 47.

SCHEMA MATERIALIUM PRO LABORATORIO PORTATILI. F:X.

I	MINERÆ								
II	METALLA	☉	☽	♀	♂	♃	♄	☿	
III	MINERALIA	♁	Bismuth	Zinck	Marcasit	Kobolt	Zaffra	Magnesia	Magnes
IV	SALIA	⊖	⦶		○			Borax	Chrisocolla
V	DECOMPOSITA								
VI	TERRÆ	⊕	Crocus ♂	Crocus ♀	Vitrum ♁	Vitrum ♄	Minium Lithargirium	Cadmia Tutia	Ochra Schmalta
VII	DESTILLATA		Sp Sp	Sp ⊖	Sp ⦶	Sp V	Sp		Sp
VIII	OLEA	Ol	Ol	Olfatid	Ol.pdeliq	Butyr	Liquor Silicum	Ol.Therserd	
IX	LIMI	C·V·Ψ	Arrna Cineres	Creta Rubrica	TerraSigillata Bolus	Hamatites Smiris	Talcum	Granati	Asbestus
X	COMPOSITIONES	Fluxus Niger	Fluxus Albus	CeraTincloria	Coloriza	Decoctio	Tirapelle		

Рис. 23. Алхимические обозначения перечня материалов для переносной лаборатории.

Марса (железо), трон Юпитера (олово), коса Сатурна (свинец), жезл Меркурия (ртуть). Однако в химической литературе XVII—XVIII вв. часто встречается другое объяснение. Его авторы исходят из положения, что круг — символ совершенства, неизменяемости, а крест — символ несовершенства, изменяемости. Золото — совершеннейший, неизменяемый металл, изображается кругом; точка в его центре означает, что любой другой металл содержит золото в потенции, т. е. может быть превращен в золото, подобно тому как из зерна может вырасти растение. Серебро менее совершенно, поэтому его знак состоит из двух неполных окружностей. Медь еще менее совершенна, на что указывает крест под кругом. На то же указывает и обращенный вбок (иногда вверх) неполный крест с наклонными ветвями в знаке железа. Знаки олова и свинца, состоящие из сочетаний креста с отрезком окружности, также говорят о несовершенстве этих металлов. Наконец, круг в знаке ртути символизирует ее близость к золоту, но полуокружность наверху и крест внизу указывают на несовершенство ртути. Знак воды — треугольник, обращенный вершиной вниз, в сочетании с

прописными латинскими буквами F, R, означает соответственно крепкую водку (aqua fortis), т. е. азотную кислоту, царскую водку (aqua regis), т. е. смесь соляной кислоты с азотной, и дождевую воду (aqua pluvialis).

Некоторые знаки являются типичными пиктограммами, упрощенными рисунками соответствующих объектов, например, знак жидкого масла, состоящий из трех круглых капель (рис. 23), мертвой головы (остатка после перегонки), реторты, песка. Буквенные сокращения применяются и отдельно (рис. 23), и в сочетании с другими знаками. Например, аббревиатура спирта Sp. (лат. spiritus) в сочетании со знаками купороса, серы, поваренной соли и селитры (рис. 23) означает спирты: купоросный, серный (разбавленная серная кислота), соляный (соляная кислота), селитряный (азотная кислота).

Во второй половине XVIII в. шведские, французские, немецкие и английские ученые пытались упорядочить старинные химические знаки. Однако эти попытки не удались, так как стремление иметь для каждого вещества особый знак сделалось практически неосуществимым вследствие открытия многих новых веществ.

Классификация веществ по случайным признакам привела к тому, что в одну и ту же группу вошли вещества, не схожие между собой. Например, спиртами назывались все легколетучие жидкости. В эту категорию попали концентрированные кислоты: соляная (соляной спирт), азотная (крепкая водка, селитряный спирт), их смеси (царская водка), разбавленная серная кислота (купоросный спирт, серный спирт), водный аммиак (мочевой спирт). К маслам причислялись все маслообразные вещества, жидкие и твердые: растительные масла, концентрированная серная кислота (купоросное масло, серное масло), вонючее виннокаменное масло (неприятно пахнущий продукт сухой перегонки винного камня), масло виннокаменное через осырение (расплывшийся поташ), сурьмяное масло (хлорид сурьмы (III) $SbCl_3$), кремнистая жидкость (жидкое стекло, т. е. водный раствор метасиликата калия K_2SiO_3 или натрия Na_2SiO_3), терпентинное масло (скипидар). В знаки перечисленных веществ неизменно входили либо три кружка (обозначение масла), либо аббревиатура Ol (лат. oleum — масло).

Мы незаметно перешли к названиям, применявшимся в старинной химии для обозначения веществ. Приведенные примеры показывают, как произвольны и нецелесообразны были эти названия. Их давали по самым различным признакам: по названиям планет («сатурнова соль» — ацетат свинца $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ и его нитрат $Pb(NO_3)_2$), по именам ученых («сильвиева соль» — хлорид калия KCl, «глауберова соль» $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), по названию местности («эпсомская соль» $MgSO_4 \cdot 7H_2O$), по медицинскому действию («рвотный камень» — антимонилтартрат калия $K[C_4H_2O_6Sb(OH)_2] \cdot {}^1/_2H_2O$), по способам получения

Перечень материалов для переносной лаборатории

I	Руды	Марказит	Аурипигмент	Королек					
II	Металлы	Золото	Серебро	Медь	Железо	Олово	Свинец	Ртуть	
III	Минералы	Антимоний	Висмут	Цинк	Марказит	Кобальт	Цафра	Магнезия	Магнит
IV	Соли	Поваренная соль	Селитра	Купорос	Квасцы	Нашатырь	Винный камень	Бура	Хризоколла
V	Преслож-ные тела	Сулема	Каломель	Реальгар	Белый мышьяк	Сера	Киноварь		
VI	Земли	Медная зелень	Железный шафран	Медный шафран	Сурьмяное стекло	Свинцовое стекло	Сурик Свинцовый глет	Кадмия Туция	Охра Смальта
VII	Дистиллаты	Крепкая водка Царская водка	Купоросный спирт Серный спирт	Соляной спирт	Селитряный спирт	Винный спирт	Виннокаменный спирт	Перегнанный уксус	Мочевой спирт
VIII	Масла	Купоросное масло Жидкое масло	Серное масло	Вонючее виннокаменное масло	Масло виннокаменное через осырение	Сурьмяное масло	Кремнистая жидкость	Терпентинное масло	
IX	Рыхлые земли	Жженая известь	Песок Зола	Мел Красная охра	Клейменая глина Болюс	Гематит Наждак	Тальк	Гранаты	Асбест
X	Составы	Черный флюс	Белый флюс	Восковая краска	Колориза	Отвар	Трепел (?)		

(«купоросное масло» — концентрированная серная кислота, полученная сухой перегонкой железного купороса), по внешнему виду («философская шерсть» — оксид цинка ZnO, получающийся в виде белых хлопьев при горении цинковых паров на воздухе), по цвету («железный шафран» — оксид железа (III) Fe_2O_3, «медный шафран» — оксид меди (I) Cu_2O), по вкусу («горькая соль» — $MgSO_4 \cdot 7H_2O$), по запаху («вонючее виннокаменное масло»). Нередко одно и то же вещество имело много названий (например, для поташа их было свыше десяти); иногда совершенно различные вещества носили одинаковое название (магнезией называли и природный оксид марганца MnO_2, и природный карбонат магния $MgCO_3$, а также его оксид MgO).

Пояснения терминов. *Марказит* — природные сульфиды (колчеданы), иногда висмут. *Аурипигмент* — природный сульфид мышьяка (III) As_2S_3 золотисто-желтого цвета. *Королек* — небольшой слиток металла. *Антимоний* — природный сульфид сурьмы Sb_2S_3. *Кобальт* — кобальтовый блеск $(Co,Fe)AsS$, также шпейсовый кобальт $(Co, Ni, Fe) As_2$. *Цафра* — продукт обжига кобальто-мышьяковых минералов, состоящий из нечистого CoO. *Магнезия:* 1) черная магнезия — природный MnO_2; 2) белая магнезия — минерал магнезит $MgCO_3$. *Магнит* — магнитный железняк Fe_3O_4. *Винный камень* — нечистый кислый тартрат калия $KHC_4H_4O_6$. *Хризоколла* — припой или флюс, применяемый при паянии золота. *Сулема* — хлорид ртути $HgCl_2$. *Каломель* — хлорид ртути Hg_2Cl_2. *Реальгар* — темно-красный природный сульфид мышьяка As_4S_4. *Белый мышьяк* — мышьяковистый ангидрид As_2O_3. *Киноварь* — красный сульфид ртути HgS. *Медная зелень* — основной карбонат меди. *Железный шафран* — оксид железа Fe_2O_3. *Медный шафран* — оксид меди Cu_2O. *Сурьмяное стекло* — сплавленный оксид сурьмы Sb_2O_3. *Свинцовое стекло* — оксид свинца, сплавленный в глиняном тигле. *Сурик* Pb_3O_4. *Свинцовый глет* PbO. *Кадмия, туция* — нечистый оксид цинка. *Охра* — землистого вида минерал желтого или красно-желтого цвета, состоит из оксида железа с глинистыми примесями. *Смальта* — стекловидная темно-синяя масса, получаемая сплавлением цафры с песком и поташом; применяется как краска.

Термины граф VII и VIII пояснены в тексте.

Болюс — жирная глина, применявшаяся как лечебное средство. *Клейменая глина* — лепешки из болюса с клеймом (печатью) изготовителя. *Гематит* (кровавик) — природный Fe_2O_3; его порошок вишнево-красного цвета применяется для полирования металлов. *Наждак* — минерал, состоящий главным образом из Al_2O_3, абразивный материал. *Тальк* — природный силикат магния состава $Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2$, мелкочешуйчатый порошок. *Черный флюс* — продукт вспышки смеси 2 частей винного камня с 1 частью селитры, состоит из смеси K_2CO_3 с углем. *Белый флюс* — продукт вспышки смеси равных количеств винного камня и селитры, состоит почти нацело из K_2CO_3. Оба флюса применялись в пробирном анализе. *Колориза* (или колориций) — состав для травления поверхности металлических изделий перед золочением через амальгаму золота.

Основным пороком старинной химической номенклатуры было отсутствие всякой системы в образовании названий. Во второй половине XVIII в. Т. Бергман (1735—1784) в Швеции и Л. Б. Гитон де Морво (1737—1816) во Франции выступили с предложениями упорядочить химическую номенклатуру. Не входя в подробности, отметим только, что эти ученые рекомендовали по образцу естественнонаучной номенклатуры К. Линнея давать солям названия, указывающие на вид основания и на род кислоты. Например, соли купоросной, т. е. серной, кислоты назывались купоросами (железный, медный, цинковый); соли селитряной, т. е. азотной, кислоты — селитрами и т. д.

В 1787 г. преобразование химии, начатое А. Лавуазье, было близко к завершению. Оставалось лишь выработать систему рациональных названий. С этой целью при Парижской Академии наук организовали комиссию под председательством А. Лавуазье; в ней участвовали Л. Б. Гитон де Морво, К. Л. Бертолле и А. Ф. Фуркруа. В том же году комиссия опубликовала книгу «Метод химической номенклатуры», в которой изложены классификация веществ и принципы составления их названий.

По новой химической номенклатуре вещества делятся на простые и сложные. Для сложных веществ, состоящих из двух простых, устанавливаются названия из двух слов: одно из них обозначает принадлежность данного «индивида» к определенному классу или роду, другое — к определенному виду. Например, все кислоты, по представлениям А. Лавуазье, состоят из кислорода — начала кислотности и «основания» или «радикала» кислоты — азота, серы, фосфора, углерода и др. Поэтому названия кислот составляются из существительного «кислота» и из прилагательного, образованного от названия радикала с окончанием -ique (по-русски «-ная», например серная кислота). Если известны для одного и того же радикала две кислоты, то видовое название «менее насыщенной» кислородом получает окончание -eux (по-русски «-истая», например сернистая кислота). Каждая средняя, или нейтральная, соль также имеет название, указывающее и родовую и видовую принадлежность соли. Видовое название имеет окончание «-ат» или «-ит». Например, соли серной кислоты имеют родовое название «сульфаты», сернистой кислоты — «сульфиты». Видовые названия производятся от названия основания соли: сульфат магнезии, сульфат барита, сульфат извести и т. д.

Не вдаваясь в подробности, отметим, что основная мысль новой номенклатуры, заключающаяся в том, чтобы каждый химический индивид имел одно определенное название, характери-

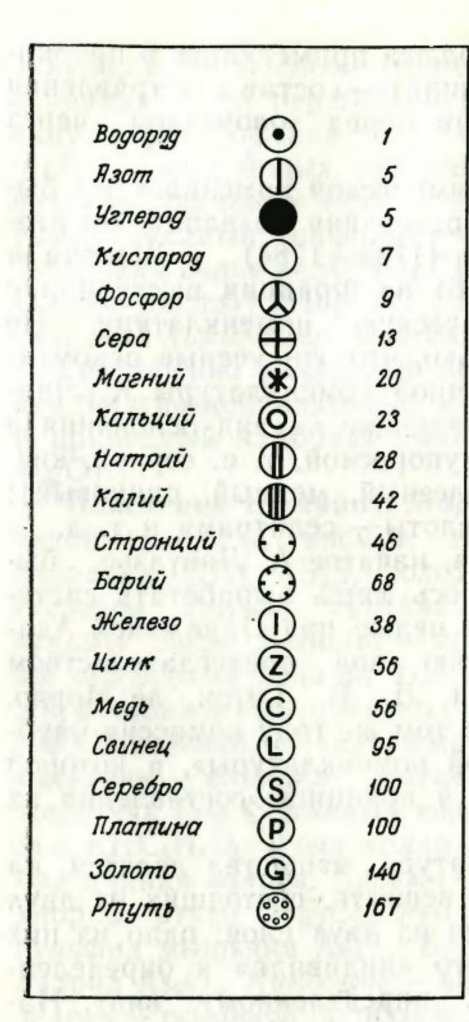


Рис. 24. Таблица символов химических элементов и их «атомных весов» по Д. Дальтону

зующее его химическую функцию и состав, оказалась весьма плодотворной. Она внесла порядок и стройность в обозначения веществ, позволила систематизировать громадный фактический материал, чрезвычайно облегчила изучение химии.

Однако ошибочный взгляд А. Лавуазье на кислород как на «начало кислотности», непременно присутствующее во всех кислотах, получивший отражение в номенклатуре, направил на долгие годы науку по ложному пути. Много усилий и времени потребовалось чтобы преодолеть идущее от А. Лавуазье убеждение в том, что соляная и плавиковая кислоты состоят из соединений «муриевого» и «плавикового» радикалов. Не менее, если не более, трудно вошло в сознание химиков убеждение, что все кислоты содержат водород, способный замещаться металлом с образованием солей, и что «кислоты» А. Лавуазье на самом деле ангидриды кислот. Мы не будем рассматривать дальнейшие изменения, дополнения и улучшения этой номенклатуры. Достаточно сказать, что ее основные положения сохранились до нашего времени.

Наряду с созданием рациональной химической номенклатуры в конце XVIII — начале XIX в. произошла замена старинной алхимической символики системой химических знаков и формул, имеющих не только качественное, но и количественное значение.

Первыми в этом направлении явились химические знаки Дальтона. Атом каждого элемента изображается кружком, внутри которого описаны либо черточки и точки, либо начальные буквы английских элементов (I, iron — железо; Z, zink — цинк; C, copper — медь; S, silver — серебро; P, platinum — платина; G, gold — золото). Каждому знаку соответствует относительное количество элемента, равное его атомной массе. Состав сложных веществ — количественный и качественный — изображается формулами, показывающими, из скольких

атомов каждого элемента образовано соединение. Например, из формул оксида углерода (II) ○● и оксида углерода (IV) ○●○ видно, что на один атом углерода приходится или один атом кислорода, или два атома кислорода.

Знаки Дальтона, хотя и получили некоторое распространение, были неудобны для печатания и приводили к громоздким, трудным для восприятия формулам. Поэтому шведский химик Я. Берцелиус (1779—1848) предложил чисто буквенную систему химических знаков. Она оказалась настолько удобной, что в своих главных чертах сохранилась до наших дней.

В статье 1814 г. Я. Берцелиус пишет, что химические знаки не должны уродовать типографский набор. Знаки атомов элементов состоят либо из первой буквы их латинских названий, либо из той же буквы и одной из следующих, например: C, carboneum (углерод); Co, cobaltum (кобальт); Cu, cuprum (медь); S, sulfur (сера); Sb, stibium (сурьма); Si, silicium (кремний); Sn, stannum (олово). Формулы соединений первого порядка (т. е. образованных двумя элементами) составляются из знаков элементов, соединенных знаком сложения; число атомов каждого элемента первоначально писали перед его знаком, затем — слева сверху. Современное написание этого числа — справа снизу знака элемента предложил в 1834 г. немецкий химик Ю. Либих (1803—1873). Вместо знака кислорода Я. Берцелиус ставил точку над знаком элемента; число точек показывало число атомов кислорода. Таким образом, формулы CO и CO_2 писали так:

$$C+O;\ C+2O;\ CO;\ CO^2;\ \dot{C},\ \ddot{C}$$

Я. Берцелиус считал соли соединениями второго порядка, образованными сочетанием оснований (основных оксидов) с кислотами (кислотных оксидов). В соответствии с этим он называл сульфит и сульфат кальция $CaSO_3$ и $CaSO_4$ сульфитом и сульфатом извести и писал их формулы:

$$CaO+SO^2,\ CaO+SO^3 \text{ или } \dot{Ca}\ddot{S},\ \dot{Ca}\dddot{S}$$

Такое написание формул солей сохранилось до 1860—1870 гг., когда постепенно было принято представление о кислотах как соединениях, содержащих водород, способный замещаться металлом с образованием солей. Соответственно изменились и названия солей. Например, $CaSO_3$ и $CaSO_4$ стали называть сульфитом и сульфатом кальция. Русская химическая номенклатура до реформы А. Лавуазье была в таком же хаотическом состоянии, как и западноевропейская. В начале XIX в. академик В. М. Севергин (1765—1826) заложил основы русской химической номенклатуры по системе А. Лавуазье. В. М. Се-

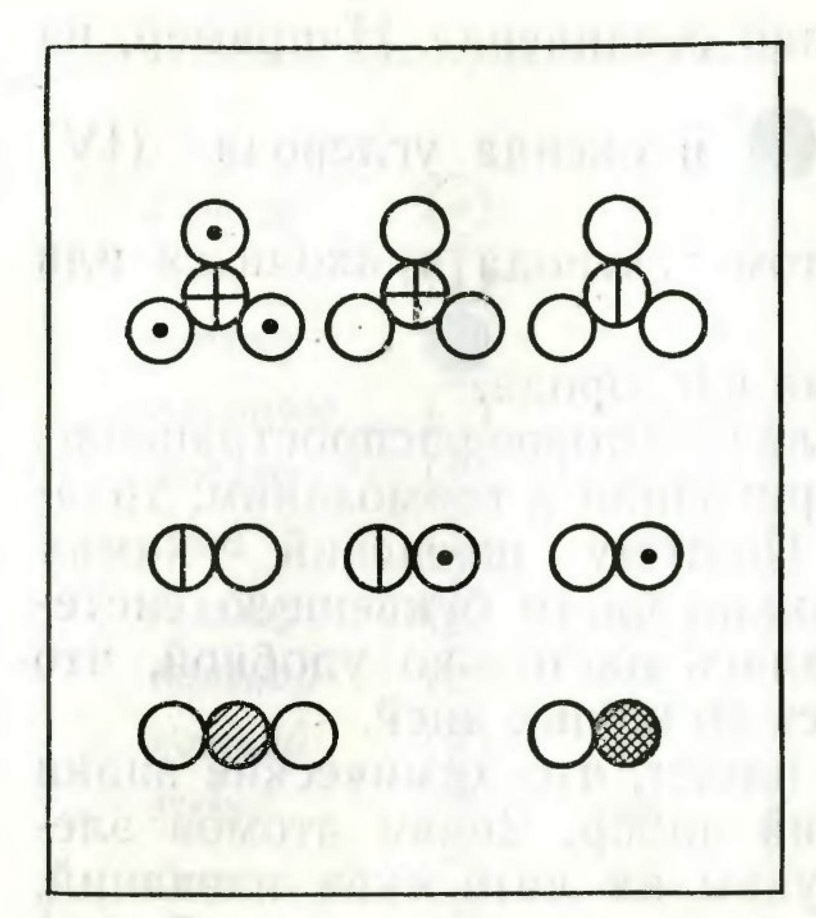


Рис. 25. Химические формулы, предложенные Дальтоном.

вергин и другие ученые создали чисто русские названия простых и сложных веществ, например кислотвор и водотвор, позднее кислород и водород. Делались попытки переименовать на русский лад и другие элементы. Например, были предложены кремнеземий Si, глиноземий, глиний Al, известковий Ca, горькоземий Mg, содий Na, поташий K. Из них жизнеспособным оказалось только одно (да и то в сокращенном виде) — кремний.

Не привились и псевдорусские названия солей, которые предложил в 1807 г. академик А. Н. Шерер: серник известковистый для $CaSO_3$, серняк известковистый для $CaSO_4$, угляк известковистый $CaCO_3$.

В 1831—1833 гг. академик Г. И. Гесс опубликовал свой учебник «Основания чистой химии», в котором систематически привел номенклатуру Я. Берцелиуса, приспособив ее к морфологии русского языка. В частности, он составлял названия солей из наименований основного и кислотного оксидов, например, сернистокислотная известь для $CaSO_3$, сернокислая известь для $CaSO_4$, сернокислая закись железа для $FeSO_4$, сернокислая окись железа для $Fe_2(SO_4)_3$.

Д. И. Менделеев, будучи сторонником унитарного учения, уже в 1861 г. начал называть соли прилагательными, составленными из наименований металла и кислоты. Например, сернистокальциевая соль $CaSO_3$, сернокальциевая соль $CaSO_4$, серножелезистая соль $FeSO_4$, серножелезная соль $Fe_2(SO_4)_3$. Он справедливо возражал против таких названий, как сернокислое железо закиси и т. д., видя в них как бы возврат к воззрениям Я. Берцелиуса. Номенклатура Д. И. Менделеева «продержалась» у нас вплоть до 1930 г.

Русское химическое общество, основанное в 1868 г. (ныне Всесоюзное химическое общество имени Д. И. Менделеева), неоднократно создавало комиссии для разработки рациональной русской химической номенклатуры. Первая такая комиссия была избрана в 1869 г. в составе А. М. Бутлерова, Д. И. Менделеева и Ф. Н. Савченкова. При обсуждении вопроса в комиссию поступило курьезное предложение составлять названия соединений наподобие имен, отчеств и фамилий. Например, калий хлорович KCl, калий хлорович кислов KClO, калий хлорович трехкислов $KClO_3$. Комиссия пришла к выводу, что существенной необходимости в радикальном изменении химической номенклатуры в настоящее время нет. Много лет спустя по предложению Международной ассоциации химических обществ, основанной в 1912 г., отделение химии Русского физико-химического общества избрало комиссию по неорганической номенклатуре в составе Н. И. Горбова, Н. С. Курнакова и Л. А. Чугаева. В дальнейшем РХО и ВХО неоднократно возвращались к вопросам химической номенклатуры, но каких-либо решений принято не было.

В 1957 г. секция неорганической химии Международного союза чистой и прикладной химии приняла «Окончательные правила неорганической химической номенклатуры» (опубликованы в 1959 г.)[1]. Они были переработаны применительно к русскому языку Б. В. Некрасовым и Г. П. Лучинским. Основы этой номенклатуры излагаются во всех новейших учебниках[2]. Однако наряду с новой, рациональной номенклатурой продолжают широко применяться и прежние названия. Здесь необходимо напомнить слова Д. И. Менделеева, написанные в 1869 г.: «Потребляя хотя и рациональные, но, однако, необычные названия, всякий рискует быть непонятым, не только теми, кто начинает изучение, но и теми, которые уже знакомы с предметом»[3].

---

[1] Английский текст этих правил вместе с русским переводом опубликован в книге «Номенклатурные правила ИЮПАК по химии», т. I. Неорганическая химия, физическая химия. Аналитическая химия. М., 1979.

[2] См.: Некрасов Б. Б. Основы общей химии. 2-е изд. М., 1969, т. I, с. 479.

[3] Менделеев Д. И. Соч. М. — Л., 1949, т. 13, с. 286.

ВОЗДУХ. ВОДА. КИСЛОТЫ

Л. П. Петров

ДАВНО ЛИ ИЗВЕСТЕН СОСТАВ ВОЗДУХА

При слове «воздух» большинству из нас невольно приходит на ум, быть может, несколько наивное сопоставление: воздух — это то, чем дышат.

С точки зрения биологической воздух является средой для поддержания жизни. Если человек может прожить несколько недель без пищи и несколько дней без воды, то срок его жизни без воздуха исчисляется минутами.

Для физиков воздух — это прежде всего земная атмосфера и газовая оболочка, окружающая землю. Атмосферой принято считать ту область вокруг Земли, в которой газовая среда вращается вместе с Землей как единое целое. Масса атмосферы составляет около $3{,}5 \div 5{,}15 \cdot 10^{15}$т и находящийся над Землей воздух давит на нее с силой более одного килограмма на каждый квадратный сантиметр поверхности. Если мы не чувствуем этого огромного давления, то только потому, что вся жизнь на Земле развивалась на дне атмосферы, на дне воздушного океана. Так, некоторые виды морских рыб не замечают колоссальных давлений, существующих на больших глубинах.

По своему химическому составу воздух представляет сложную смесь газов, важнейшими из которых являются кислород (21%), азот (около 78%) и инертные газы: аргон, неон, гелий, криптон, ксенон (около 1%). Кроме того, воздух содержит водяные пары, оксид углерода (IV) и случайные примеси водорода, озона, метана — всего около 15 различных соединений. Однако около 200 лет назад воздух все еще считался элементарным веществом.

Древнегреческий философ Анаксимен (585—525 до н. э.) первым предположил, что воздух является основным элементом, из которого образованы тела. Аристотель (384—322 до н. э.) считал воздух одним из четырех начал, олицетворявшим, по его мнению, два качества: влажность и тепло. Представления о воздухе как индивидуальном веществе сохранялись многие века, хотя уже некоторые ученые древности рассматривали воздух как сложное вещество. Так, в книге китайского алхимика VIII в. Мао Хоа говорится, что атмосфера состоит из двух веществ — «полного воздуха» (по-видимому, азота) и «неполного воздуха» (очевидно, кислорода). Металлы, сера и углерод, сгорая в воздухе, соединяются с этим «неполным воздухом», никогда не встречающимся в свободном виде, но присутствующим в ряде минералов.

Англичанин Роберт Гук в своей знаменитой «Микрографии» (XVII в.) приводит теорию горения, согласно которой воздух содержит большое количество инертного вещества и, кроме того, вещество (кислород), которое находится в твердом виде в селитре.

В XVII столетии в работах Г. Галилея (1638) и Р. Бойля (1662) было показано, что воздух — материальное вещество и обладает вполне определенными (масса и плотность) физическими свойствами. Р. Бойль и его ассистент Р. Гук, используя воздушный насос, смогли точно определить массу и упругость воздуха.

Приемы, которые ранее применялись для анализа веществ, оказались совершенно непригодными для изучения газов и установления их индивидуальности. Все газы, образующие атмосферу, бесцветны и невидимы. Если твердые и жидкие вещества различались по таким уже установившимся критериям, как масса, твердость, цвет, запах, вкус, то для оценки индивидуальности газов атмосферы каких-либо надежных способов в то время не существовало. Следует указать и на тот факт, что методы обращения с газами, способы собирания и исследования их свойств оставались неразработанными. Исследователи не умели собирать газы в замкнутые сосуды, без чего невозможно было изучать состав и свойства газообразных веществ.

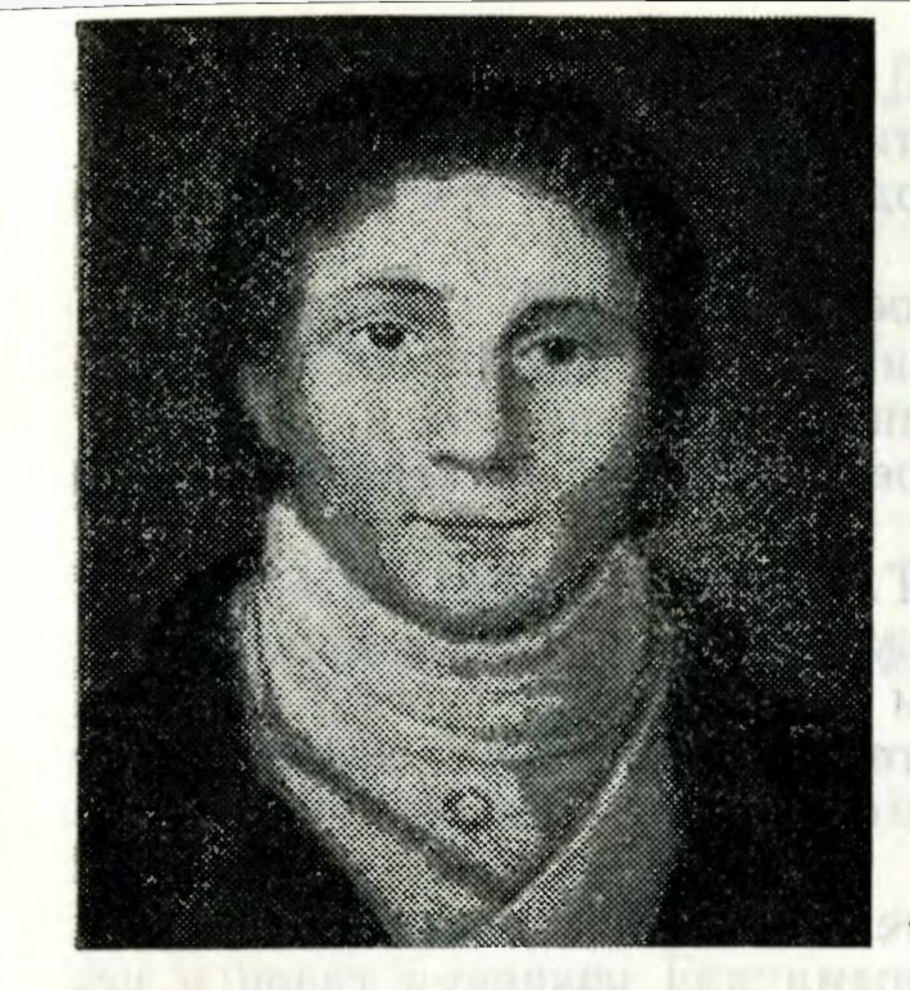
Необходимые условия для проведения успешных работ по изучению химического состава воздуха складываются только к середине XVIII в., после того как английский ботаник С. Гейлс изобрел остроумное и надежное устройство для собирания газов, получившее название пневматической ванны, — устройство, которое позволяло обеспечить отбор, изолирование и герметизацию определенных объемов газов. Ученый нагревал разнообразные вещества в изогнутом оружейном стволе и собирал выделяющиеся газы в стеклянном сосуде, погруженном в воду.

Знаменитый шведский химик К. Шееле (1742—1786) писал в то время: «Исследования воздуха являются в настоящее время важнейшим предметом химии. Этот упругий флюид обладает многими особыми свойствами, изучение которых способствует новым открытиям. Удивительный огонь, этот продукт химии, показывает нам, что без воздуха он не может производиться...»[1].

К. Шееле родился в семье торговца в Штральзунде. По национальности был немцем. В 1757 г. по окончании частной шко-

---

[1] Цит. по кн.: Соловьев Ю. И. Эволюция основных теоретических проблем химии. М., 1971, с. 57.



Карл Вильгельм Шееле (1742—1786)

лы покинул родительский дом и поступил учеником в одну из аптек в Гётеборге. Здесь он много работал в лаборатории и приобрел основательные практические познания в области химии.

В 1768 г. К. Шееле переехал в Стокгольм, а в 1770 г. — в известный университетский город Упсалу, где продолжил свое самообразование. В 1775 г. он в 32-летнем возрасте был избран членом Стокгольмской Академии наук.

...Осенью 1777 г. К. Шееле приобрел аптеку в небольшом городе Чёпинге и уже в полной независимости принялся за дальнейшие исследования, которые, по его выражению, «заставляли сердце смеяться». «Деятельность К. Шееле, — указывал Б. Н. Меншуткин, — вызывала изумление современников: вряд ли найдется другой химик, который за столь небольшое число лет обогатил химию таким количеством новых веществ. А. Лавуазье был самого высокого мнения о Шееле, сделавшем «множество интереснейших опытов с крайне простыми приборами, но давших точные результаты» [1]. Ранняя смерть его была вызвана, вероятно, отравлением впервые полученными им веществами, о ядовитости которых он и не подозревал — синильной кислотой HCN и арсином [2].

В период с 1768 по 1773 г. К. Шееле поставил серию опытов по изучению взаимодействия воздуха, находящегося в замкнутом пространстве в контакте с различными веществами: сульфидом калия, льняным маслом, раствором серы в известковой воде и кусочками железа, увлажненными водой. Во всех случаях через несколько дней было поглощено около $^1/_4$ исходного объема воздуха. При этом оставшийся газ оказался легче обычного воздуха и не поддерживал горения. На основании результатов экспериментов К. Шееле пришел к важному выводу, что атмосферный воздух состоит главным образом из двух видов воздуха: «огненного», поддерживающего дыхание и горение (кислорода), и «испорченного», не поддерживающего горения (азота).

---

[1] Меншуткин Б. Н. Химия и пути ее развития. М. — Л., 1937, с. 110.

[2] *Арсины* — органические производные гидрида мышьяка AsH_3.

К. Шееле, сжигая водород в стеклянной колбе, опрокинутой над водой, также заметил уменьшение объема воздуха. Ученый предположил, что горючее вещество соединяется с «огненным воздухом». Его, однако, озадачило, что при этом не образуется какого-либо видимого продукта соединения (капелек росы не выделялось, так как в опыте использовалась горячая вода). Поэтому он высказал такую мысль: поскольку химического продукта взаимодействия «огненного» воздуха и горючего вещества в ходе эксперимента не образуется, вполне вероятно, что продуктом реакции является теплота, которая «просачивается» через стенки сосуда.

К. Шееле решил разложить теплоту на предполагаемые компоненты: флогистон и «огненный воздух». Результаты осуществленного далее эксперимента, казалось, подтверждали ход его рассуждений. Смесь нитрата калия с серной кислотой подвергали перегонке при высокой температуре. Выделявшийся при этом красно-бурый пар поглощался известковой водой. Пузырь, связанный с ретортой, постепенно наполнялся бесцветным газом, в котором свеча горела ослепительно ярким пламенем. Химические превращения, происходившие при этом эксперименте, могут быть представлены в виде следующих уравнений:

$$2KNO_3 + H_2SO_4 = 2HNO_3 + K_2SO_4$$

$$2HNO_3 = 2NO_2 + H_2O + {}^1/_2O_2$$

Так впервые был открыт кислород. Здесь мы сталкиваемся с довольно необычным примером, когда исследователь, исходя из ложной предпосылки, ставит эксперимент, который неожиданно приводит к блестящему результату. В дальнейшем К. Шееле легко доказал, что кислород может быть получен и другими способами: нагреванием нитрата калия (селитры) или нитрата магния, разложением карбоната серебра.

Результаты своих опытов, поставленных в 1768—1773 гг., К. Шееле описал в фундаментальном труде «Химический трактат об огне и воздухе», который был опубликован только в 1777 г.

Будучи последователем флогистонной теории, К. Шееле не мог предположить, что его «огненный воздух» на самом деле является элементар-

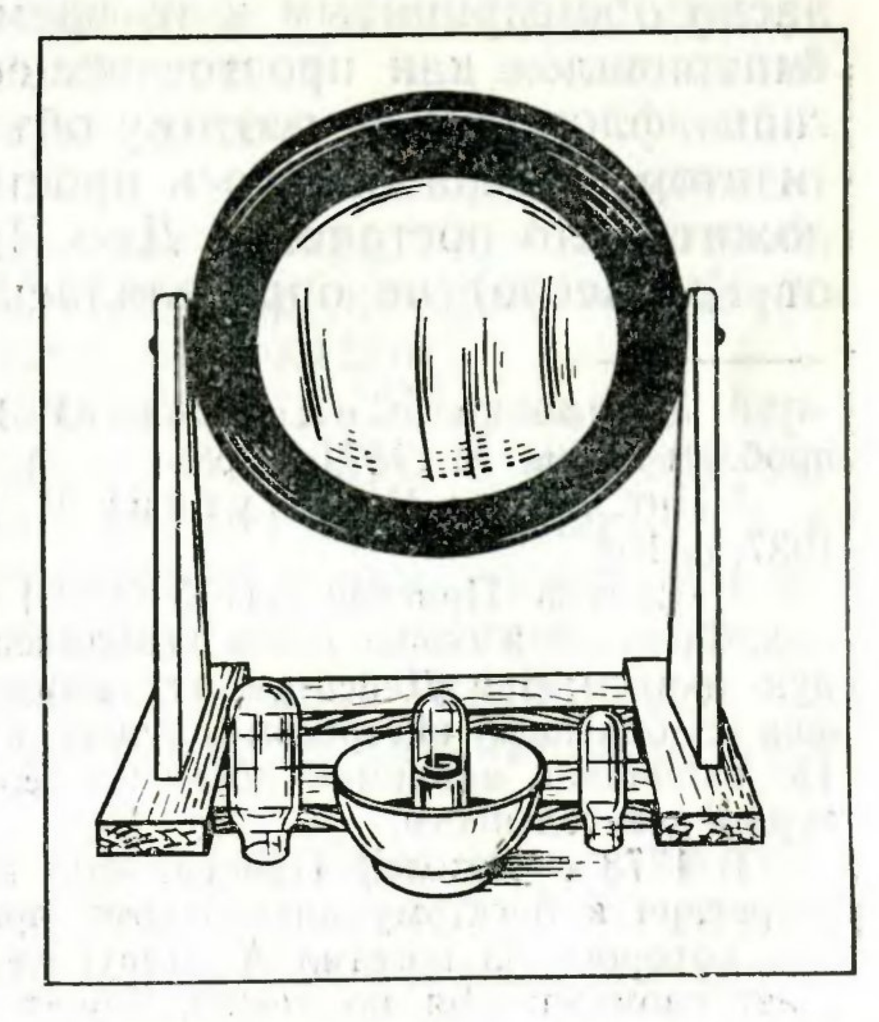


Рис. 26. Открытие кислорода Дж. Пристли.

ным веществом. «Я склонен думать, — писал он, — что «огненный воздух» состоит из кислых начал, соединенных с флогистоном, и, вероятно, все кислоты получили свое начало от «огненного воздуха»[1]. Однако это не может умалить заслуг К. Шееле, который явился одним из первых ученых, подвергшим воздух химическому разложению. Им же был осуществлен и первый эксперимент по синтезу воздуха, в процессе которого «испорченный воздух» (азот), оставшийся после сжигания кислорода воздуха, смешивался с «огненным воздухом» до достижения первоначального объема. В результате он доказал, что полученная смесь обладает всеми признаками обычного воздуха. Независимо от К. Шееле кислород был открыт английским химиком Джозефом Пристли, который в середине 1774 г. пытался выяснить, какие виды воздуха могут выделяться из различных химических веществ при их нагревании сфокусированными солнечными лучами. Имея в своем распоряжении большое увеличительное стекло, Дж. Пристли 1 августа 1774 г. нагрел оксид ртути и, к своему удивлению, обнаружил появление газа, который, как выяснилось, практически нерастворим в воде и поддерживает горение свечи. «Но что поразило меня больше всего, — пишет Дж. Пристли, — это то, что свеча горела в этом воздухе удивительно блестящим пламенем... Я был в полной растерянности и не знал, как объяснить это явление»[2]. Дж. Пристли оказался еще в большем недоумении, когда обнаружил, что мышь оставалась живой в замкнутом пространстве нового воздуха вдвое дольше по сравнению с продолжительностью ее жизни в среде обычного воздуха.

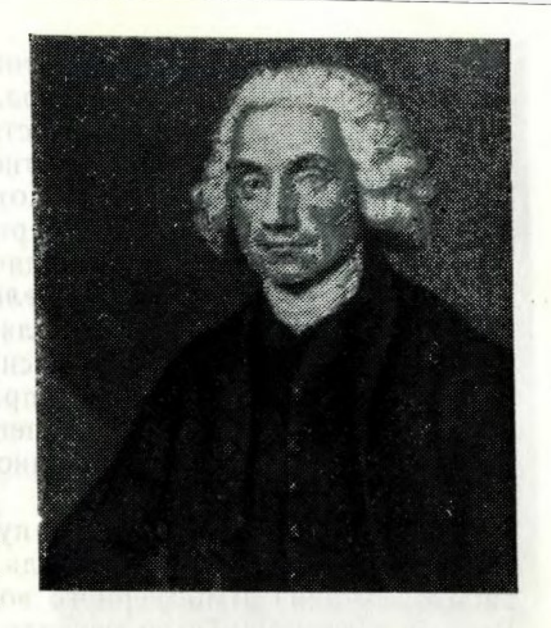
Затруднения Дж. Пристли[3] в целом вполне объяснимы. Согласно общепринятым в то время воззрениям оксид ртути рассматривался как простое вещество, из которого уже был «изгнан» флогистон, а поэтому объяснить появление из оксида ртути второго газа казалось просто невозможным. Можно предположить, что постановка Дж. Пристли эксперимента (в отличие от К. Шееле) не определялась какой-либо логической схемой,

[1] Цит. по кн.: Соловьев Ю. И. Эволюция основных теоретических проблем химии. М., 1971, с. 58.

[2] Цит. по кн.: Меншуткин Б. Н. Химия и пути ее развития. М.—Л., 1937, с. 102.

[3] Джозеф Пристли (1733—1804) — английский теолог, философ и химик. Родился в семье ткача неподалеку от Лидса. В 1755 г. окончил духовную академию в Девентри, где наряду с лекциями по теологии и философии с большим интересом слушал курсы также по естественным наукам. По окончании академии посвятил себя преподавательской работе и литературной деятельности.

В 1773 г. Джозеф Пристли был приглашен на должность литературного секретаря к богатому английскому аристократу лорду Шелбурну, сопровождая которого он посетил А. Лавуазье. В этот период Дж. Пристли продолжает свои занятия по химии, пишет философские сочинения. В 1780 г. он переселяется в Бирмингем, а в 1794 г. эмигрировал в США, где и умер в 1804 г.



Джозеф Пристли (1733—1804).

а имела случайный характер и поэтому привела исследователя к неожиданным результатам.

Сам Дж. Пристли не имел ясного представления о природе открытого им газа и принял его за оксид азота. Позже он пришел к выводу, что воздух содержит флогистон, а полученный им газ является воздухом, лишенным флогистона, или «бесфлогистонным воздухом». Соответственно газ, который оставался после сгорания тела в обычном воздухе, получил название «флогистированного воздуха». Таким образом, по схеме Дж. Пристли:

Флогистированный воздух (азот) = воздух + Ф[1]
(«испорченный воздух» — по терминологии К. Шееле)
Дефлогистированный воздух (кислород) = воздух — Ф
(«огненный воздух» — по выражению К. Шееле)

Подлинная природа нового вида воздуха была установлена в 1777 г. выдающимся французским химиком Антуаном Лораном Лавуазье, который в результате экспериментов пришел к заключению, что этот газ при соединении с металлами образует оксиды. Он же является причиной горения тел, а «связанный воздух» (углекислый газ) — продукт соединения угля с кислородом. А. Лавуазье впервые признал, что кислород — элементарное вещество. Название «кислород» (oxygene — кислотообразующий) также предложено А. Лавуазье, который ошибочно полагал, что этот газ входит в состав всех кислот.

Интересно проследить за ходом мысли А. Лавуазье. В первую очередь обратимся к его работе «Мемуары о природе вещества, соединяющегося с металлами при прокаливании их и увеличивающего их вес». «Я ограничусь лишь указанием на то, — писал А. Лавуазье, — что вещество, соединяющееся с металлами во время их прокаливания, которое увеличивает их вес и превращает в землю, есть не что иное, как наиболее чистая часть воздуха.

Наша атмосфера, — продолжает А. Лавуазье, — должна состоять из смеси всех веществ, способных оставаться в воздухообразном или газообразном состоянии при обычных испытывае-

[1] Ф — так обозначается флогистон.

мых нами температуре и давлении. Эти материи образуют массу почти однородного характера.

Начиная с самой поверхности Земли вплоть до наибольшей достигнутой пока высоты, плотность этой массы изменяется в обратной пропорции к весу, который на нее давит; но, как я сказал, возможно, что этот первый слой покрыт одним или несколькими слоями весьма различных материй.

Нам остается теперь определить, каково число и какова природа упругих материй, составляющих самый нижний слой, в котором мы живем, что разъяснит нам сейчас опыт. Современная химия сделала в этом направлении большой шаг вперед и атмосферный воздух из всех веществ этой категории является, пожалуй, наиболее совершенно и строго проанализированным»[1].

«Химия дает в общем два пути для определения природы составных частей какого-нибудь тела,— писал А. Лавуазье в работе «Анализ атмосферного воздуха»,— синтез и разложение. Вообще в химии нельзя считать себя вполне удовлетворенным, пока не удастся сочетать оба эти рода доказательств.

Это преимущество имеется при анализе атмосферного воздуха — его можно разложить и вновь получить, и я ограничусь здесь сообщением лишь о наиболее убедительных опытах, которые были произведены в этом направлении. Среди них нет почти ни одного, который не был бы мною самим произведен, или потому, что я их первый поставил, или потому, что я повторил их под новым углом зрения — с целью произвести анализ атмосферного воздуха»[2].

Поместив четыре унции ртути в реторту, А. Лавуазье решил проверить, что происходит при ее нагревании в замкнутом пространстве известного объема воздуха. Вскоре после начала опыта ученый заметил образование на поверхности ртути красной окалины.

«По прошествии двенадцати дней, однако, этот процесс полностью остановился и эксперимент был прекращен. Объем воздуха в реторте сократился с 50 до 42 куб. дюймов. Воздух, оставшийся после этой операции и уменьшившийся вследствие прокаливания в нем ртути на одну шестую своего объема, не был годен больше ни для дыхания, ни для горения. Животные, вводимые в него, умирали в короткое время, горящие же предметы потухали в одно мгновение, как если бы их погружали в воду». «С другой стороны, я взял,— отмечал А. Лавуазье,— 45 гранов образовавшегося во время опыта красного вещества и поместил его в маленькую стеклянную реторту, к которой был

[1] Лавуазье Антуан. Мемуары о природе вещества, соединяющегося с металлами при прокаливании и увеличивающего их вес. Опыты над дыханием животных. О природе воды. Экспериментальный метод введения к элементарному курсу химии. Л., 1931, с. 42.

[2] Там же, с. 43.



Генри Кавендиш (1731—1810).

присоединен прибор, приспособленный для приема... жидких и воздухообразных продуктов; зажегши огонь в печке, я заметил, что, по мере того как красное вещество нагревалось, его цвет становился все более интенсивным. Когда затем реторта начала накаляться, красное вещество начало мало-помалу уменьшаться в объеме и через несколько минут оно совершенно исчезло, в то же время в небольшом приемнике собралось $1\,^1/_2$ грана жидкой ртути, а под колокол прошло 7—8 куб. дюймов упругой жидкости, гораздо более способной поддерживать горение и дыхание животных, чем атмосферный воздух.

Когда, переведя некоторое количество этого воздуха в стеклянный цилиндр диаметром в один дюйм, я опустил туда свечу, она загорелась с ослепительным светом; уголь, вместо того чтобы спокойно тлеть, как в обыкновенном воздухе, горел сильным пламенем с некоторым треском, подобно фосфору, притом с такой яркостью, которую глаза с трудом переносили. Этот воздух, который был открыт почти в одно время Пристли, Шееле и мною, был назван: первым — «дефлогистированным» воздухом, вторым — «огненным» воздухом. Я ему дал сначала название «в высшей степени легковдыхаемого» или «весьма удобовдыхаемого» воздуха. Впоследствии это название было заменено названием «жизненный» или «живительный» воздух. Мы увидим сейчас, что надо понимать под этими названиями.

Вдумываясь в обстоятельства, сопровождающие этот опыт, можно видеть, что ртуть при прокаливании поглощает здоровую и годную для дыхания часть воздуха, или, выражаясь более точно, основное начало этой годной для дыхания части воздуха. Что остающаяся часть воздуха представляет собой какое-то вредное выделение, не способное поддерживать горение и дыхание. Следовательно, атмосферный воздух состоит из двух

упругих материй различного и, так сказать, взаимно противоположного характера.

Доказательством этой весьма важной истины является то, что если соединить опять обе упругие материи, полученные, как указано выше, отдельно одна от другой, т. е. 42 куб. дюйма вредного, негодного для дыхания воздуха и 8 куб. дюйма воздуха, поддерживающего дыхание, то получается воздух, во всем схожий с атмосферным, пригодным почти в такой же степени для горения, для кальцинации металлов и для дыхания животных»[1].

Говоря о заслугах А. Лавуазье в открытии кислорода и в объяснениях процессов горения, Ф. Энгельс писал: «Лавуазье впервые открыл, что новая разновидность воздуха была новым химическим элементом, что при горении не таинственный флогистон выделяется из горящего тела, а этот новый элемент соединяется с телом... А. Лавуазье..., по существу дела, открыл кислород»[2].

Практически одновременно с кислородом была выделена и изучена другая важная составная часть воздуха — азот. 12 сентября 1772 г. появилась диссертация английского естествоиспытателя Даниеля Резерфорда (1749—1819) «О так называемом фиксируемом и мефитическом воздухе». В ней Д. Резерфорд описал опыты с мышью, оставленной в замкнутом пространстве атмосферного воздуха, и отмечал, что в процессе эксперимента была поглощена $^{1}/_{16}$ его исходного объема. При этом остаточный воздух, по его наблюдениям, не поддерживал горения так же, как и воздух, истощенный его пропусканием над горящим углем (оксид углерода (IV) поглощался каустической содой).

На основании полученных результатов Д. Резерфорд заключил, что «здоровый и чистый воздух при дыхании не только становится частично мефитическим (испорченным.— *Л. П.*), но претерпевает при этом изменение в своей природе». В духе флогистонного учения Д. Резерфорд рассматривал открытый им газ как «воздух, насыщенный флогистоном».

Несколько раньше Д. Резерфорда, во всяком случае до 1772 г., азот был получен другим английским исследователем — Г. Кавендишем. Пропустив обычный воздух над раскаленным углем, он удалил раствором щелочи образовавшийся оксид углерода (IV) и получил «вид воздуха», который был несколько легче обычного воздуха и, так же как оксид углерода (IV), не поддерживал горения. Г. Кавендиш назвал его «испорченным воздухом». Однако, не имея полной уверенности в точности полученных им данных, он не решился опубликовать свою работу и вместо этого сообщил результаты Дж. Пристли.

---

[1] Лавуазье А. Мемуары. Л., 1931, с. 43—44.
[2] Маркс К., Энгельс Ф. Соч. 2-е изд, т. 20, с. 19—20.

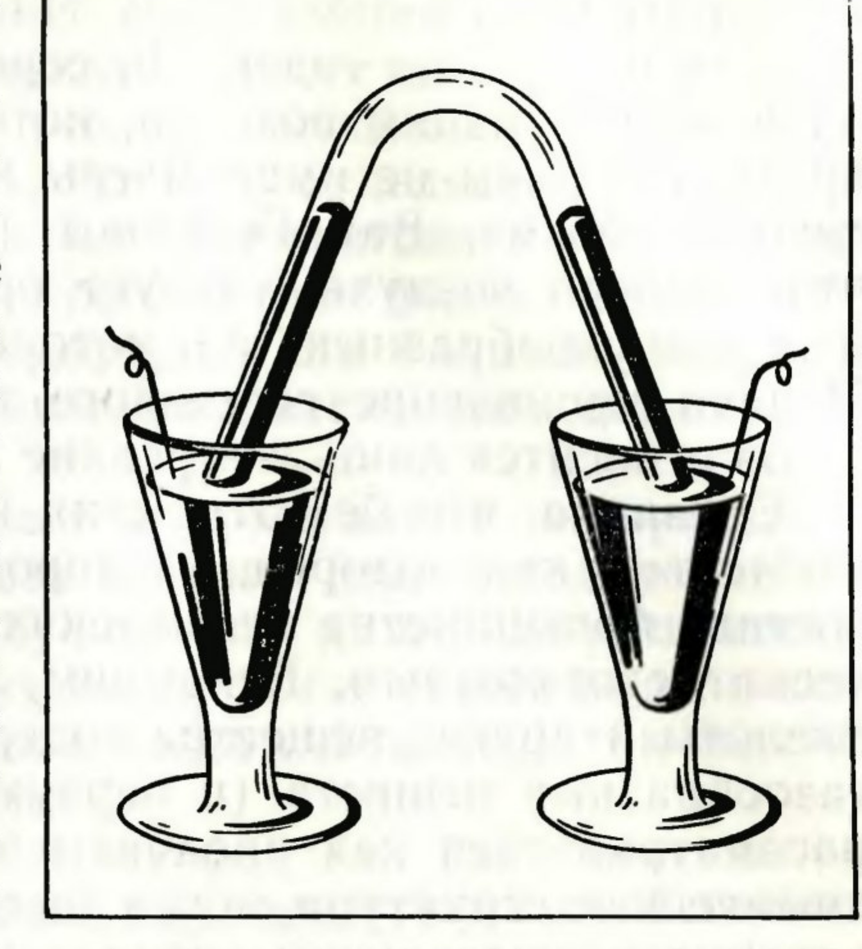


Рис. 27. Опыт Г. Кавендиша, изучавшего взаимодействие кислорода с азотом под действием электричества.

Как видно, азот изучался многими исследователями: Д. Резерфордом, Г. Кавендишем, К. Шееле и Дж. Пристли. Находясь «в плену» у теории флогистона, эти крупные химики подробно описали свойства азота, однако так и не смогли установить его действительную природу. Это было сделано в 1787 г. Антуаном Лавуазье, который доказал, что «жизненный» и «удушливый» газы, входящие в состав воздуха, на самом деле являются индивидуальными, простыми веществами, и предложил для удушливого газа современное название — азот (безжизненный).

В 1790 г. француз Ж. Шапталь предложил для азота латинское название — nitrogenium. В 1785 г. Г. Кавендиш занимался изучением воздействия на воздух электрических искр. Воздух находился в изогнутой стеклянной трубке, наполненной ртутью и раствором щелочи. Эта трубка соединяла два сосуда, также наполненные ртутью. При пропускании искры через воздух синтезировался оксид азота (IV), который поглощался щелочью (с образованием при этом селитры).

Г. Кавендишу, однако, не удавалось таким способом полностью удалить обе части воздуха: всегда оставался небольшой пузырек газа (не более 1/120 первоначального объема воздуха). Этот пузырек оказался своеобразной «эстафетной палочкой», которая была подхвачена 110 лет спустя другим поколением химиков и привела к открытию новых компонентов воздуха.

Л. П. Петров, В. В. Станцо

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДА, ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННОСТЬ

К середине XVIII в. химики имели представления о свойствах многих веществ. К этому времени уже были известны методы получения чистых кислот и солей, приемы переработки химико-фармацевтических препаратов, красителей и др. Вместе с тем ученые по существу были знакомы только с двумя состояниями вещества — жидким и твердым — и еще не

располагали методами получения, собирания и исследования свойств отдельных газов. До середины XVII в. все газы относили к модификации воздуха, который по общепринятым тогда представлениям не имел массы и мог быть лишь «чистым» или «испорченным». Ван Гельмонт (1577—1644) первым показал, что, помимо воздуха, следует признать существование различных воздухообразных тел, которые были названы им «газами». Однако проявление серьезного интереса химиков к изучению газов относится лишь к середине XVIII в.

Очевидно, что без открытия и изучения таких важнейших элементов, как водород, кислород и азот, выяснение природы и состава большинства химических веществ оказалось бы практически невозможным. Вспомним, что вода, азотная и соляная кислоты и другие вещества содержат в своем составе элементы газообразных веществ (в первую очередь водорода) и могут рассматриваться как продукты их взаимодействия. Поэтому их химическая структура могла быть выяснена при условии изолирования и тщательном определении количества этих веществ.

«Горючий воздух» (как тогда называли водород) уже в 1660 г. получил Р. Бойль при действии соляной кислоты на железные стружки. В 1730 г. английскими учеными Дж. Лоутером и Дж. Модом был описан «горючий воздух», выделяющийся при взаимодействии серной кислоты с железом. В 1745 г. «горючий воздух» был получен М. В. Ломоносовым. «При растворении какого-либо неблагородного металла, особенно железа, в кислотных спиртах, — писал русский ученый, — из отверстия склянки вырывается горючий пар, который представляет собой не что иное, как флогистон»[1].

Этот вывод вполне согласовывался с положениями господствовавшей в то время теории флогистона см. с. 71. Эстафету изучения природы и свойств водорода подхватил замечательный английский химик и физик Генри Кавендиш (1731—1810). После окончания Кэмбриджского университета он организовал в Лондоне собственную прекрасно оборудованную лабораторию, в которой работал до конца жизни и где совершил свои замечательные открытия.

В 1766 г. Г. Кавендиш опубликовал работу под названием «Опыты с искусственным воздухом». Он утверждал, что многие вещества содержат искусственный воздух, который может быть выделен из них лабораторным путем. Г. Кавендиш указывает, что речь идет о газах, отличающихся от обычного воздуха, и в качестве примера приводит «горючий воздух» — водород, который был получен им при действии разбавленной серной и соляной кислоты на различные металлы. При этом из одного и того же исходного количества цинка, железа и олова образуются одинаковые объемы «горючего воздуха». Г. Кавендиш сделал вывод, что источником газа является металл, но не кислота. Полученный им воздух он назвал «горючий воздух из металла».

[1] Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. М.—Л., 1950, т. I, с. 399.

В то время господствовало учение, согласно которому при сгорании какого-нибудь вещества от него отделяется некоторое «начало», известное под названием флогистона. Г. Кавендиш считал, что именно водород и является столь долго разыскиваемым флогистоном. Горючесть водорода и его большая легкость казались ученому неопровержимым доказательством справедливости учения о флогистоне.

Реакцию взаимодействия кислоты с металлом он представлял так: флогистон цинка, железа и олова (при растворении их в разбавленных кислотах) улетучивается и, не изменяя своей природы, образует «горючий воздух». Этот газ также выделяется при гниении овощей, которые (как тогда считалось) так же богаты флогистоном, как и металлы.

Г. Кавендиш первый получил водород как самостоятельное вещество с определенными, только ему присущими свойствами. В экспериментах по выделению «горючего воздуха» ученый использовал пневматическую ванну. Опрокинутую склянку с водой он подвешивал в чане, также наполненном водой. Газ образовывался в бутыли, которая стеклянной трубкой соединялась со склянкой. Г. Кавендиш определил, что «горючий воздух» не растворяется в воде и щелочи. Далее он вычислил плотность водорода (0,09 по отношению к плотности воздуха, принятой за 1) и установил, что при взаимодействии его с воздухом получается взрывчатая смесь.

Открытие водорода оказалось крупнейшим событием в химии XVIII в. и, по иронии судьбы, подготовило крушение той самой флогистонной теории, которая уже торжествующе объявила «горючий воздух» столь долго разыскиваемым флогистоном. Еще большее влияние на пересмотр установившихся представлений оказало дальнейшее изучение природы «горючего воздуха», который, как выяснилось, является не просто «новым самостоятельным веществом», а важнейшим химическим элементом. Его открытие позволило вывести ряд теоретических соотношений и концепций современной химии.

Фундаментальное значение водорода состоит также и в том, что он представляет наиболее характерные свойства целых классов химических соединений. Одним из непосредственных результатов открытия водорода было выяснение состава воды Дж. Уаттом и французским ученым А. Лавуазье (см. с. 98—99).

За более чем два столетия со времени установления природы водорода, изучение свойств и использование этого элемента в различных реакциях в значительной мере определило уровень развития неорганической и органической химии, а также появления крупнотоннажных химических производств. Среди наиболее значительных из них следует назвать получение таких важнейших для техники продуктов, как аммиак (основа производства

удобрений) и метиловый спирт (перспективный продукт современной химии). Об их получении и свойствах рассказано в школьных учебниках.

Исключительно важное значение приобрели изотопы водорода — дейтерий и тритий, которые используются в технике. Водородная энергетика является одним из перспективных направлений применения водорода в наши дни.

В последнее время о водородной энергетике говорят все чаще и при этом имеют в виду не только управляемый термоядерный синтез. Слияние двух ядер водорода, его тяжелых изотопов — дейтерия ^2H и трития ^3H — сопровождается выделением колоссальной энергии — намного большей, чем при распаде ядра урана или плутония.

На протяжении многих лет ученые многих стран искали пути и способы укрощения термоядерного взрыва. На этом пути есть отдельные победы и удачи. Одно время казалось, что еще немного, и вот-вот появится способ обуздания источника энергии, соизмеримого по мощности (и принципу действия!) с самим Солнцем. Но решение этой проблемы пока продолжает оставаться делом будущего, предметом надежд. Если мы научимся в промышленных масштабах использовать энергию управляемого термоядерного синтеза, вопрос об энергообеспечении будущих поколений навсегда будет снят с повестки дня.

Водород можно рассматривать и как обычное, химическое, но самое калорийное горючее. Теплота сгорания водорода — 11 7500 кДж/кг — почти втрое больше, чем у нефти и нефтепродуктов, и примерно вчетверо больше, чем у каменного угля.

Еще Константин Эдуардович Циолковский считал водород горючим для двигателей будущего. На заре нашего века в работе «Исследование мировых пространств реактивными приборами» он описывал реактивный двигатель на жидком топливе (ЖРД), который получает энергию в результате окисления жидкого водорода жидким кислородом. Великий ученый оказался прав. Жидкий кислород стал в наши дни самым распространенным окислителем, работающим в реактивных двигателях, да и на жидкий водород все чаще обращают взоры конструкторы новой космической техники. Дальность полета ракеты с реактивным двигателем на жидком водороде, при равных других условиях вдвое больше, чем ракеты с традиционным горючим. Очень важно в наши дни и то обстоятельство, что при сжигании жидкого водорода в чистом кислороде не образуется вредных продуктов сгорания, а получается лишь вода.

Жидкий водород — самая легкая из жидкостей. Литр его весит всего 70 г, почти в 15 раз меньше, чем литр воды. Такое топливо легче нести на борту, но для него нужны большие емкости. А емкости для жидкого водорода можно делать далеко не из всякого металла. Из обычной углеродистой стали, например, их делать нельзя. Жидкий водород диффундирует (проникает) в сталь и взаимодействует с входящим в ее состав углеродом. Металл теряет прочность. К счастью, есть металлы, почти не пропускающие и не растворяющие водород. Серебро, например, его практически не растворяет.

Но самый главный, наверное, недостаток жидкого водорода — очень узкие границы жидкого состояния этого вещества — всего 4°C и необычайно низкая температура, при которой водород становится жидкостью (—253°C). Жидкий водород и получать и хранить сложно. Хранилища и емкости нужно окружить очень надежной теплоизоляцией, а далеко не все изоляционные материалы работоспособны при столь низких температурах. В качестве теплоизолятора обычно применяют пенополиуретан. Безвоздушная рубашка тоже хорошо предохраняет от потерь водорода.

Еще об одном свойстве жидкого водорода нельзя не напомнить: смесь водорода с воздухом (в широком диапазоне концентраций — от 5 до 95%) способна взорваться от малейшей искры. И все-таки, несмотря на все недостатки, жидкий водород становится промышленным продуктом.

В наши дни жидкий водород получают во все возрастающих количествах. Это горючее «работало» в последних ступенях ракет-носителей «Сатурн-5», доставлявших на Луну астронавтов, водород применяется и в космических аппаратах многократного использования — «космических челноках». Не только в космосе может оказаться полезным жидкий водород.

В дни ленинградской блокады, когда горючее было почти также необходимо и почти также труднодоступно, как хлеб, лейтенант войск противовоздушной обороны Борис Шелищ сделал приспособление, позволявшее сжигать в двигателях автомобиля отработавшую водородно-воздушную смесь из аэростатов. В дни блокады на этой смеси работали 600 грузовиков, переоборудованных по методу Шелища. В наши дни в СССР созданы опытные модели автомобилей с двигателями, работающими на кислородно-водородной смеси.

В качестве источника энергии водород интересен во всех состояниях. Ученые надеются (были удачные опыты) использовать водород, выделяемый из гидридов некоторых металлов под действием теплоты. Например, один из гидридных генераторов водорода устроен так. В багажнике легкового автомобиля, внутри стальной рубашки, помещены стальные трубки длиной 1,2 м, заполненные крупицами из сплава железа с титаном. При заправке в эти трубки поступает водород под давлением, а в межтрубное пространство — охлаждающая вода. Образуется двойной гидрид $TiFeH_x$, который в дальнейшем — при нагревании — выделит водород в топливную систему автомобиля. Такое устройство, подобно аккумулятору, можно подзаряжать многократно — подзаряжать водородом.

Большие надежды связывают исследователи с атомным водородом. Для получения атомного водорода из молекулярного

H_2 нужно затратить энергию. Чаще всего атомный водород получают в электрическом разряде. Обладая избытком энергии, эти атомы водорода стремятся объединиться в молекулы, причем замечено, что соединение их значительно быстрее происходит на поверхности металлов, нежели в самом газе. Металл при этом воспринимает выделяемую энергию и разогревается до очень высоких температур — выше 3500°С. Основанные на этой реакции (ее называют реакцией рекомбинации) атомно-водородные горелки уже существуют. Их используют для высокотемпературной сварки тугоплавких металлов и сплавов. Важное достоинство метода — равномерный нагрев свариваемых деталей. Даже очень тонкостенные изделия можно сваривать этим способом.

И вновь вернемся к главному аспекту водородной энергетики — термоядерному синтезу. Интересная идея была высказана в 1960 г.: использовать для полета к дальним мирам энергию... неуправляемого термоядерного синтеза. В носовой части корабля помещается жилой отсек, за ним располагаются грузы и механизмы, далее — массивная радиационная защита и хранилище, в котором помещается определенное число термоядерных бомб. Завершает конструкцию полусферический буфер, воспринимающий энергетические нагрузки.

Выйдя в далекий космос, корабль сбрасывает в пространство за буфером одну из водородных бомб, которая тотчас же взрывается. Сила термоядерного взрыва толкает корабль вперед. Спустя сто секунд (меньше нельзя — буфер не успеет рассеять теплоту) сбрасывается и взрывается следующая мегатонная бомба, и так далее. Такой космический корабль, по расчетам, мог бы развить скорость до 10 000 км/с и достигнуть иных звездных миров всего за каких-нибудь полтораста лет.

В. А. Волков

МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ: ПРОШЛОЕ И НАСТОЯЩЕЕ

Знакомство человечества с минеральными кислотами началось в глубокой древности. Азотная кислота (ее получение и свойства) описывается уже в трудах арабского врача и алхимика Джабира ибн Хайяна (721—815), известного в европейской литературе под именем Гебера. Алхимики готовили азотную кислоту при нагревании смеси природной селитры, медного купороса и квасцов. Серная кислота стала известна химикам после XI в. В сочинениях Альберта Великого (1193 — 1280) содержится упоминание о получении серной кислоты нагреванием железного купороса (отсюда и ее название — купоросный спирт) и квасцов, а также нагреванием серы с селитрой. Хлористоводородная (соляная) кислота была известна алхимикам с конца XVI в., которые получали ее нагреванием смеси морской соли (хлорида натрия) с глиной или с железным купоросом.

В России «купоросное масло» (серную кислоту), «крепкую водку» (азотную кислоту) и «царскую водку» (смесь азотной и соляной кислот) в небольших количествах получали в аптеках. Первая русская аптека была основана в 1581 г. в царствование Ивана Грозного. Сохранились записи о медикаментах, изготовленных царскими аптекарями в 1575 г: «делал водку крепкую Аптекарского приказа ученик Иван Тию; а на это дело дано полпуда купоросу и десять фунтов селитры. Сделано всего крепкой водки шесть пудов»[1].

Концентрированную азотную кислоту применяли для прижигания бородавок, волчаночных поражений и других заболеваний кожи. Издавна разбавленную соляную кислоту использовали для улучшения секреции желудка.

Первые научные представления о составе кислот были созданы только в середине XVII в.; соль рассматривалась как продукт взаимодействия кислоты со щелочью. В 1680 г. знаменитый английский ученый Р. Бойль обнаруживал кислоты с помощью индикаторов, главным образом, растительных соков. Он считал, что свойства кислот определяются особой пространственной игольчатой структурой их частиц. Примерно в то же время один из создателей теории флогистона И. Бехер (1635 — 1682) полагал, что свойства кислот обусловлены присутствием в их составе общего начала кислотности — «первородной кислоты». Потребовалось около ста лет для того, чтобы разработать действительно научные представления о составе кислот.

В 1778 г. великий А. Лавуазье рассматривал кислоты как продукты горения неметаллических веществ. Показав, что в состав серной, азотной, фосфорной и других известных в то время кислот входит кислород, ученый объяснил влияние состава кислот на их свойства. Кислород, по мнению А. Лавуазье, обязательная составная часть всех кислот, которая определяет их общие свойства, поэтому кислород и получил свое современное название. Согласно кислородной теории Лавуазье, состав кислот изображается следующим образом: например, серная кислота должна состоять из кислорода и серы (тогда еще не было установлено различие между кислотой и оксидами неметаллов). Но уже в начале XIX в. ученые показали недостаточность теории Лавуазье. Оказалось, что многие кислородсодержащие вещества (оксиды металлов, щелочи, соли) не проявляют кислотных свойств, в то время такие явные кислоты, как соляная и синильная, не содержат кислорода. Исследования замечательного английского химика Г. Дэви в 1814 г. показали, что соединение иода с кислородом проявляет кислотные свойства только при присоединении к нему воды. При замещении же в образовавшемся соединении водорода на металл получается соль. Так впервые

[1] Лукьянов П. М. История химических промыслов и химической промышленности России до конца XIX века. М.—Л., 1949, т. 2, с. 515.

было установлено различие между кислотным оксидом и кислотой. На основании этого наблюдения ученые стали считать носителем кислотных свойств не кислород, а водород, что было впоследствии подтверждено многими химиками экспериментально.

Водородная теория кислот пришла на смену кислородной. Но в определении кислот, данном Дэви, ничего не говорилось о наиболее существенном свойстве кислот — вступать в реакцию нейтрализации с основанием. По этой причине к кислотам продолжали относить и такие вещества, как аммиак, реагирующий со щелочными и щелочноземельными металлами. Знаменитый немецкий химик-органик Ю. Либих предложил в 1833 г. уточненное определение кислот: он назвал кислотой соединение, содержащее атомы водорода, которые могут полностью или частично замещаться металлами с образованием солей.

В 1884—1887 гг. знаменитый шведский физико-химик С. Аррениус разработал теорию электролитической диссоциации, в свете которой была более глубоко проанализирована природа кислот и оснований. Кислотами, согласно положениям этой теории, назывались вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием ионов H^+; наиболее общие свойства кислот определяются наличием у них ионов водорода. В 1890 г. положения электролитической диссоциации теории были развиты в работах в то время молодых русских физико-химиков В. А. Кистяковского, И. А. Каблукова. По их мнению, степень диссоциации электролитов в значительной мере определяется характером взаимодействия ионов с молекулами растворителя — явлением, названным сольватацией (для водных растворов — гидратацией). Так произошло объединение плодотворных идей теории электролитической диссоциации и химической теории растворов, выдвинутой великим русским ученым Д. И Менделеевым. В настоящее время в связи с интенсивным развитием химии неводных растворов существует несколько взаимодополняющих теорий образования растворов кислот и оснований: протонная теория кислот и оснований, электронная теория структуры кислот, теория сольватосистем.

Промышленное производство минеральных кислот началось в XVIII в. В Англии в 1740 г. было впервые организовано производство серной кислоты: смесь серы и селитры сжигалась в ковше, подвешанном в стеклянном баллоне, куда предварительно было залито небольшое количество воды. Катализаторы процесса — газообразные оксиды азота (поэтому название метода — нитрозный). Выделяющийся при этой реакции оксид серы (VI) реагировал с водой, образуя серную кислоту. В 1746 г. стеклянные баллоны были впервые заменены также по предложению английских технологов камерами из листового свинца. Это положило начало, так называемому, камерному способу получения серной кислоты. В начале XIX в. французские химики — технологи Ш. Дезорм и Н. Клеман подробно изучили этот процесс и показали возможность непрерывного его проведения, подчеркнув роль оксидов азота как переносчика, связываемого ими кислорода воздуха для окисления сернистого газа. В первых промышленных установках по получению серной кислоты оксиды азота после окисления сернистого газа выбрасывались в атмосферу, пока французский химик Ж. Л. Гей-Люссак в 1827 г. не усовершенствовал технологическую схему этого процесса, поместив вслед за камерой башню для улавливания оксидов азота (заполненную коксом и орошаемую серной кислотой). Спустя полтора десятилетия, принцип был реализован на практике: так возник башенный способ производства серной кислоты. Долгое время он был основным промышленным способом получения этого ценного для практики продукта. Лишь в конце прошлого столетия был создан другой промышленный способ производства серной кислоты — контактный, впоследствии вытеснявший башенный. По контактному способу происходит прямое окисление оксида серы (IV) в оксид серы (VI) в присутствии катализаторов. До 1930 г. основным катализатором была губчатая платина, позже оксид ванадия. При этом получается более концентрированная и более чистая кислота, чем производимая по нитрозному методу. В наши дни основное количество серной кислоты производится по контактному методу.

Первое промышленное производство серной кислоты контактным способом было создано на Тентелевском химическом заводе в Петербурге в 1903 г. (ныне ленинградский завод «Красный химик»).

Выпускается сейчас несколько сортов серной кислоты: башенная (70 — 76% H_2SO_4); купоросное масло (92,5% H_2SO_4); олеум — дымящая серная кислота (100% H_2SO_4), в которой растворено 20 или 60% SO_3.

Особо чистой кислотой является контактная серная кислота, специально производимая для заполнения аккумуляторов (92 — 94% H_2SO_4). Поскольку на работу аккумуляторов вредное влияние оказывают примеси железа в контактной серной кислоте. Для аккумуляторов содержание примесей железа не должно превышать 0,006%.

Серная кислота находит широкое применение в различных областях промышленности: в производстве минеральных удобрений (простой и двойной суперфосфат, преципитат, сульфат аммония и др.), многочисленных солей, при переработке руд редких металлов, для очистки поверхностей металлов в цехах гальванических покрытий, для обнаружения трещин при прокате стали в металлургии и т. д.

Еще в середине XVII в. был разработан способ получения другой важной кислоты — азотной: немецкий химик и врач И. Глаубер (1604—1670) предложил получать азотную кислоту нагреванием до 150°С калиевой селитры с концентрированной серной кислотой. Вплоть до начала XX в. этот метод применял-

ся в промышленности. Но калиевую селитру стали заменять в этом процессе гораздо более дешевой природной селитрой — натриевой. Первый химический завод в России, на котором производили «крепкую водку» (азотную кислоту), был построен в 1720 г. под Москвой А. Савеловым и братьями Томилиными. Азотную кислоту на этом заводе получали прокаливанием селитры с железным купоросом. В настоящее время азотную кислоту получают из аммиака в три стадии: 1-я — окисление аммиака до оксида азота (II) в присутствии катализатора (сетка из сплава платины с родием); 2-я — окисление оксида азота (II) в оксид азота (IV) и 3-я — поглощение образовавшихся оксидов азота водой. Для создания этого способа громадное значение имели результаты исследований русского инженера-технолога И. И. Андреева (1880 — 1919), под руководством которого был спроектирован и пущен в эксплуатацию первый в России (и один из первых в мире) завод синтетической азотной кислоты в Юзовке (ныне г. Донецк, УССР). Азотной кислоты производится больше, чем всех других минеральных кислот (кроме серной). Примерно 75—80% азотной кислоты расходуется для получения нитратов: сложных удобрений, взрывчатых веществ (например, тринитротолуола), синтетических красителей и фармацевтических препаратов. Азотную кислоту изготовляют двух сортов: слабую (50 — 60% раствор) и концентрированную (96 — 98% кислоты). Слабая кислота используется главным образом для получения азотнокислых солей.

Соляная кислота образуется в промышленной аппаратуре в результате действия серной кислоты на хлорид натрия (основы этого способа были разработаны еще Р. Глаубером в 1658 г.). С начала XX в. в промышленности был разработан другой более перспективный и экономичный метод получения соляной кислоты: прямым синтезом из хлора и водорода с последующей адсорбцией образовавшегося хлороводорода водой. В нашей стране соляная кислота стала производиться в промышленных масштабах с начала XIX в. В 1830 г. в России было использовано 66 т соляной кислоты отечественного производства. Соляная кислота применялась в то время для получения хлористых солей, позднее — для получения хлора. Первый крупный цех получения хлора из соляной кислоты был пущен в строй в нашей стране в 1888 г. Но лишь в 1936 г. в СССР был введен в эксплуатацию первый цех производства синтетической соляной кислоты. Ныне прямой синтез соляной кислоты из хлора и водорода стал основным способом получения соляной кислоты. Этот процесс проводят с небольшим избытком водорода (3 — 5%), чтобы хлороводород и соляная кислота не загрязнялись хлором (водород в отличие от хлора в воде практически нерастворим). Производительность аппаратов синтеза хлороводорода достигает 50 т в сутки. Выходящий из аппарата хлороводород охлаждается до 200 — 250°C, так как при сжигании водорода в хлоре выделяется значительное количество теплоты, температура пламени достигает 2400°C. После этого он направляется в поглотительные колонны с насадкой (керамическими кольцами), которая увеличивает поверхность соприкосновения воды и газообразного хлористого водорода: сверху колонны орошаются водой, а снизу поступает хлористый водород.

Из колонны выходит теплая (70 — 75°C) кислота 33% концентрации. Иногда поглощение хлороводорода ведут в охлаждаемых графитовых аппаратах; в этом случае получается более концентрированная 35 — 36% соляная кислота. Другим промышленным методом производства соляной кислоты является утилизация отходов хлорорганических производств. В современном тяжелом органическом синтезе большое значение имеют процессы хлорирования различных органических соединений. При этом в качестве неосновного продукта образуется хлористый водород в смеси с другими веществами. Поэтому поглощение хлороводорода водой проводят при повышенной температуре, когда органические соединения отгоняются с паром. Соляную кислоту широко применяют для получения хлоридов различных металлов: марганца, цинка, железа, а также хлорида аммония (нашатырь). В значительных количествах соляная кислота расходуется для очистки металлических поверхностей от продуктов коррозии и загрязнений, для травления металлов, при проведении гидролиза древесины и переработки продуктов гидролиза с получением таких ценных химических продуктов, как уксусная и муравьиная кислоты, метиловый, этиловый, бутиловый и высшие спирты, а также глюкоза, лигнин, активированный уголь и ряд других веществ. Эта кислота широко используется в лабораторной практике, в гидрометаллургии благородных металлов, при дублении и крашении кожи, при пайке и лужении.

В настоящее время Советский Союз занимает одно из первых мест в мире по производству минеральных кислот. Только в 1980 г. в СССР было произведено 23 млн. т важнейшей из минеральных кислот — серной, что составляет примерно четверть производства этого продукта в мире.

В. В. Синюков

ВОДА И ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ В НАСТОЯЩЕМ И БУДУЩЕМ

Вода, можно сказать, самая счастливая, самая популярная и самая загадочная из всех жидкостей, существующих на Земле. Акыны и ашуги издавна воспевали ее, поэты посвятили воде удивительные строки. Прозаики даже о «Капле росы» готовы писать целые тома.

А ученые, как и многие сотни лет назад, мучаются в догадках и по сей день, когда им приходится отвечать на извечный вопрос,

старый, как наша Земля, и молодой, как современность, но по-прежнему волнующий и животрепещущий: что такое вода?

— Вода — одно из начал всего существующего на Земле, — говорили в древности.

— Вода — простое вещество, единое и неделимое, — считали в средние века.

— Нет, — сказал великий А. Лавуазье, — вода состоит из водорода и кислорода, ее можно получить с помощью химической реакции.

— Свойства воды во многом предопределяют свойства растворов, — утверждал Д. И. Менделеев.

— Вы правы, но этого мало! — воскликнул С. Аррениус и создал теорию электролитической диссоциации.

— Даже этого слишком мало, — говорят в наши дни, — чтобы объяснить не только аномальные свойства воды, но многое другое в ее поведении.

— В чем же тогда главное?

— А в том, что вода и водные растворы обладают структурой. Вот ее и пытаются раскрыть ученые.

— Ну и что удалось им сделать?

Идет время. Прошли уже целые века. Мы убеждены, что грядущие годы на многое прольют нам свет, и то, что сегодня кажется делом далекого будущего, завтра будет уже таким же привычным, как паровоз, самолет или даже машина, но уже электронно-вычислительная!

Тысячи лет человек восхищается, любуется и наслаждается водой. И все это время, пользуясь водой, люди не переставали задумываться и о ее происхождении, составе и свойствах.

Вся практическая деятельность человека с самой глубокой древности связана с использованием воды и водных растворов. Разнообразными растворами пользовались при изготовлении строительных материалов, красок, стекла, керамики. Глиняные изделия, неразгаданные рецепты цветной глазури, покрывавшие стены подземных гробниц фараонов, искусство бальзамирования, достигшее в древнем Египте замечательного развития, — все это опять же растворы, причем достаточно сложные по составу и так умело приготовленные тогда, в глубине веков, первыми естествоиспытателями.

А какую роль в жизни нашей планеты играет вода? Эта роль удивительна и, как ни странно, раскрыта еще не до конца. Ведь бóльшая часть (71%) поверхности Земли покрыта океанами и морями, и поэтому можно сказать без особого преувеличения, что континенты, составляющие нашу планету, как бы плавают в этом огромном океане.

Океан иногда преподносит сюрпризы, рождая в содружестве с мощными вулканами целые острова. Очевидно, так когда-то в древности возникли некоторые приморские территории. А многочисленные острова в юго-восточных водах Тихого океана, раз-

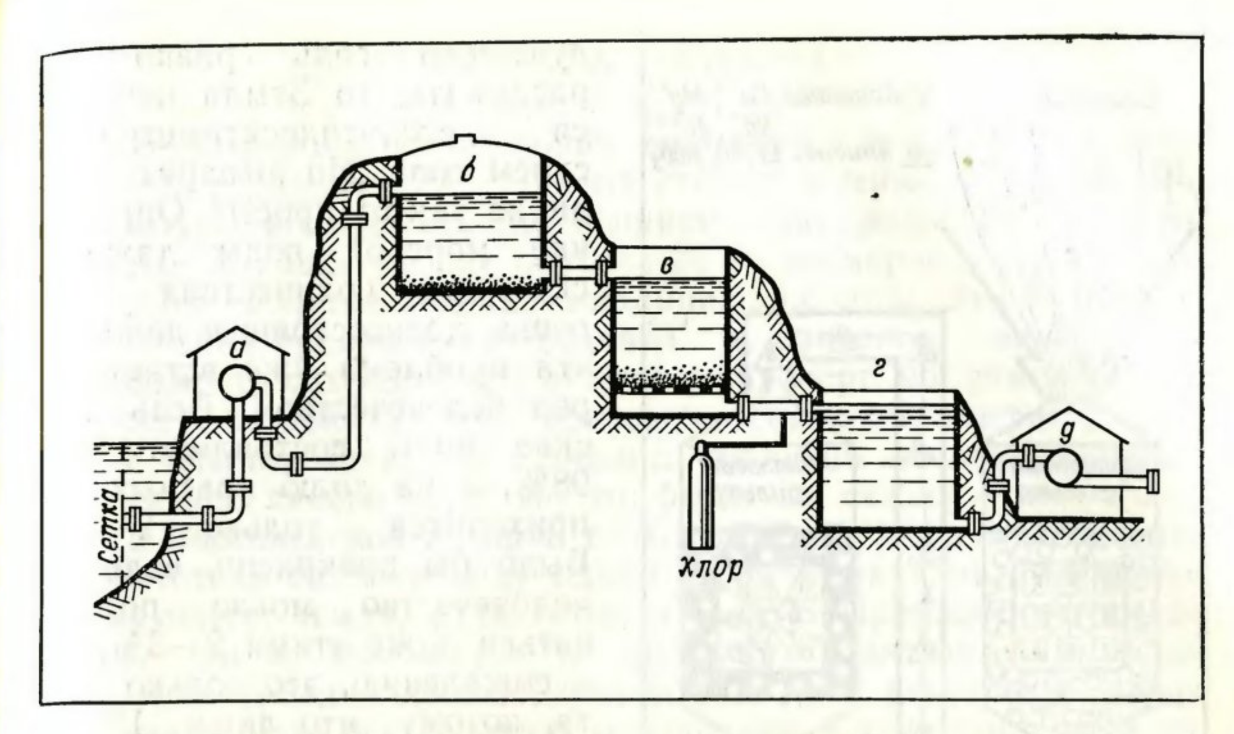


Рис. 28. Схема водоочистительной городской станции

а — насос, перекачивающий воду из реки в отстойник; *б* — отстойник; *в* — песочный фильтр; *г* — сборник чистой воды; *д* — насос, подающий очищенную воду.

ве они рождены не дыханием разгневанных вулканов, которые и сейчас нет-нет да заставят о себе вспомнить. Но самая замечательная роль океана в том, что он является огромным своеобразным термостатом: летом не дает Земле перегреваться, а зимой постоянно снабжает континенты теплом. Страны, окруженные океаном, обладают мягким морским климатом, и перепады в температуре там в различные сезоны бывают не очень значительными. Но постоянно удаляясь от побережья в глубь континента, можно наблюдать все большую контрастность температур. Гидросфера — океаны и моря — находится во взаимодействии с атмосферой; они активно влияют друг на друга.

Благодаря деятельности человека содержание углекислого газа над материком заметно изменяется в сторону повышения. Но даже незначительное увеличение содержания углекислого газа в атмосфере создает как бы оболочку вокруг земного шара, которая задерживает теплоту, отдаваемую Землей в атмосферу. Возникает «парниковый эффект». И если бы не океан, Земля бы могла перегреться, но этого не случается. Избыток углекислого газа растворяется в морской воде. Однако что же произойдет, если океан будет не в состоянии поглотить избыток CO_2 в атмосфере? В этом случае перегрев Земли будет неизбежным и это приведет к гибели всего живого. Океан — вечный саморегулятор многих процессов на Земле.

Океан — это не просто вода, это достаточно соленая вода, содержащая около 35 г соли на 1 л. Много это или мало? Конечно, много, даже очень много. Если выпарить весь океан и по-

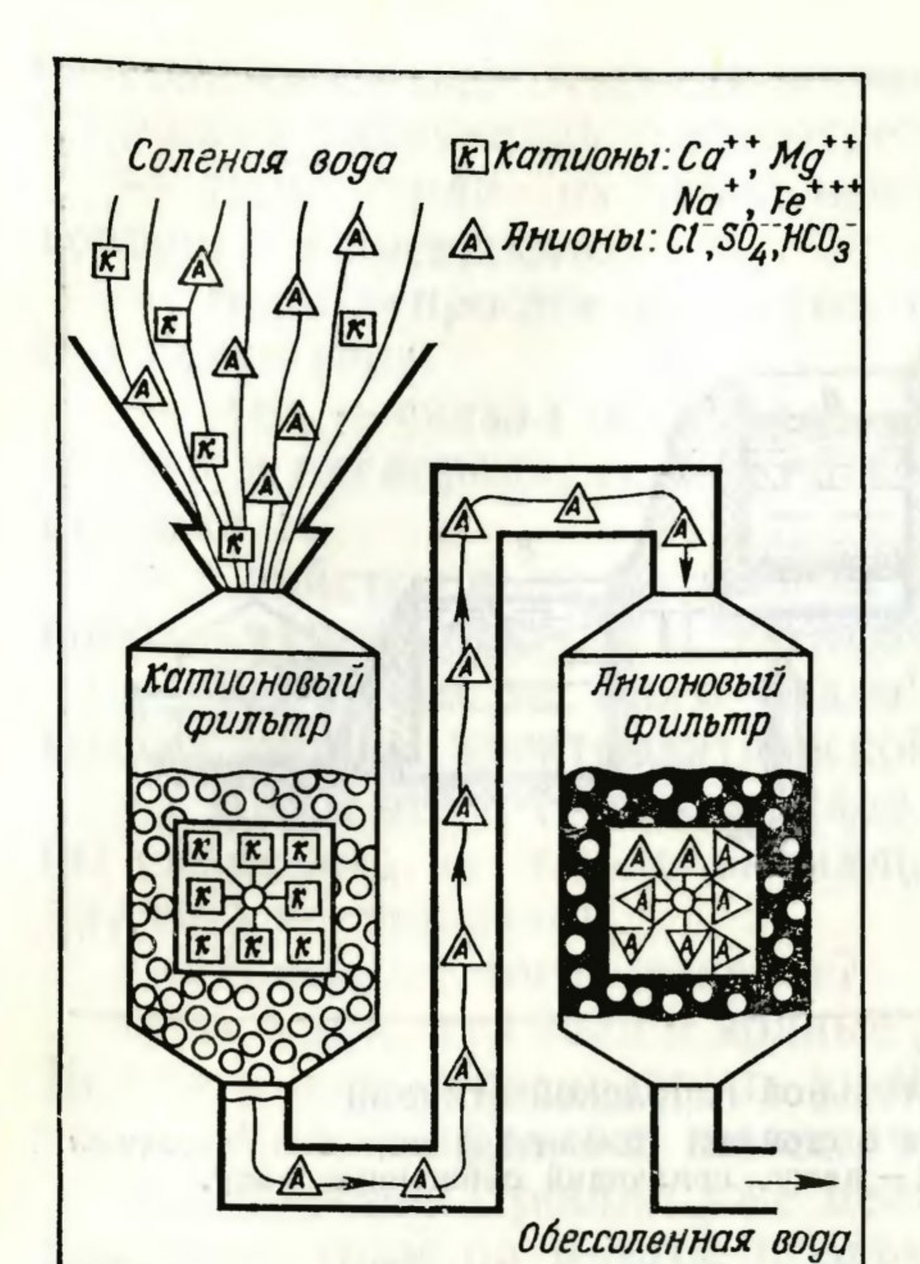


Рис. 29. Схема обессоливания воды ионообменными смолами

1 — фильтр с катионитами; *2* — фильтр с анионитами.

лученную соль равномерно рассыпать, то Земля покроется стопятидесятиметровым слоем соли. Но выпарить океан не так-то просто. Опреснение морской воды даже в скромных количествах пока очень дорогостоящее дело. Но эта проблема уже встает перед человечеством. Ведь морские воды составляют 97—98%, а на долю пресных вод приходится только 2—3%. Было бы прекрасно, если бы человечество могло пользоваться даже этими 2—3%, но, к сожалению, это только мечта, потому что лишь 1% из столь малого количества пресных вод находится в жидком состоянии, а 75% сковано могучими льдами. Все остальное — подземные воды, которые не так-то легко поднять на поверхность. Таким образом, арсенал запасов пресной воды в реках, озерах и т. д., которую можно получить без особых затрат, составляет всего лишь 0,02—0,03%. Вот чем располагает человечество! Эти запасы, конечно, расходуются, и делается это не всегда разумно и не всегда бережливо. Но как же нам пополнять резервы пресной воды?

Возникла прекрасная идея для решения этой проблемы. Очень заманчивая и не такая уж дорогая, как опреснение морской воды. Заключается она в переброске айсбергов в засушливые районы земного шара. Сейчас уже создана Международная компания по транспортировке айсбергов. Самый крупный айсберг, обнаруженный в настоящее время, протяженностью 350 км и шириной 90 км, при толщине льда в 250 м может дать 8000 млрд. м^3 льда. Даже если 20% будет потеряно в процессе доставки айсберга, то останется еще столько воды, что можно будет в течение целого года утолять жажду Нубийской и Ливийской пустынь.

Вот как предполагается решать проблемы пресной воды, которые полвека назад никому даже в голову не приходили, поскольку изобилие пресной воды было таким очевидным.

РАЗВЕ ВОДА — ЗАГАДКА

Воде уделяется сейчас много внимания, эта удивительная жидкость раскрывается с разных сторон. Ученые многих стран мира штурмуют пока все еще неприступную крепость — структуру воды. Тетраэдрическая паутина ее в трехмерном пространстве создает ажурные ячейки, напоминающие соты. Это предположили ученые сравнительно недавно, и, наверное, они правы. Поскольку до сих пор этого никто не опроверг, но, самое удивительное, и не доказал пока однозначность такой конфигурации.

А с чего все началось? Началось все очень давно и, возможно, у самого синего моря. Но это была не сказка — это была быль о многовековой истории воды. Древние философы Платон и Аристотель считали воду одним из четырех начал всего существующего: земля, вода, огонь и воздух. Предпочтение отдавали то одному «элементу», то другому, в зависимости от фантазии и настроения древних философов. Хотя некоторые представления о воде претерпевали определенные изменения, но вода оставалась простым, единым веществом вплоть до конца XVIII в. Эти идеи, укоренявшиеся столетиями, прочно вошли в сознание исследователей, и ничто не могло их поколебать. Известный французский химик Пьер Жозеф Макёр, получив в 1775 г. воду при сгорании небольшого количества водорода, счел самым разумным, чтобы не показаться смешным, не обратить на это внимание и продолжал утверждать, что вода «неделимое» вещество. Это было время, когда исследователи все больше получали доказательств возможной неоднородности воды. Многие из них уже стояли на пороге этого великого открытия. Совсем немного оставалось знаменитому изобретателю паровой машины Джеймсу Уатту и его выдающемуся соотечественнику Джозефу Пристли, но им все же не удалось сделать этот решительный шаг и открыть состав воды. Занимался этой проблемой и выдающийся французский математик Гаспар Монж, доказавший ее неэлементарную природу, и англичанин Генри Кавендиш, показавший экспериментально в 1781 г., что вода образуется из соединения «воспламеняющегося воздуха» с атмосферным кислородом.

Все они приблизились к решению, но не нашли его. Это открытие суждено было сделать 24 июня 1783 г. выдающемуся французскому химику Антуану Лавуазье и его коллеге Пьеру Лапласу. В присутствии группы французских ученых они синтезировали воду из водорода и кислорода и дали правильное толкование этому эксперименту. Вот так стало известно, что вода состоит из двух элементов, которые Лавуазье назвал водородом и кислородом. Вот вода и превратилась из простого элемента в сложное вещество.

Современникам А. Лавуазье казалось, что природа воды наконец-то выяснена, ее состав известен, но время показало, что

это были только первые шаги на долгом и трудном пути исследования свойств и строения воды и водных растворов.

Изучение свойств и особенностей воды было неразрывно связано с изучением водных растворов. Как взаимодействует растворяемое вещество с растворителем? Этот вопрос во второй половине XIX в. вызывал многочисленные споры и серьезные разногласия.

Природа растворов оказалась сложна и многообразна, и эта область становится одним из важнейших направлений физической химии. Вторая половина XIX в. характеризуется довольно активным развитием в теории растворов двух основных направлений — физического и химического. Представители этих направлений не могли найти пути примирения на протяжении нескольких десятилетий. Их различные подходы в трактовке природы растворов способствовали довольно интенсивному развитию исследований в этой области.

Большинство ученых, развивающих химическую концепцию в теории растворов, находилось в России, и это не случайно, ведь патриархом этого направления был Д. И. Менделеев, идеи которого нашли достаточно мощную поддержку не только в России, но и среди ученых европейских стран: у английских химиков Г. Армстронга, С. Пиккеринга, немецкого исследователя А. Ганча и др. Сторонники химической теории растворов считали, что в растворе происходит не механическое распределение различных частиц, а вполне определенное взаимодействие, обусловленное силами химического сродства. Молекулы воды соединяются с растворенным веществом и образуют гидраты, например, такого типа:

$$H_2SO_4 \cdot H_2O,\ H_2SO_4 \cdot 6H_2O \text{ и т. д.}$$

Представители лейпцигской школы химиков, во главе которой стоял знаменитый Вильгельм Оствальд, развивали физическую теорию растворов, которая в конце XIX в. получила достаточно широкое признание благодаря появлению таких выдающихся теорий, как осмотическая теория растворов Я. Вант-Гоффа и теория электролитической диссоциации С. Аррениуса.

Теория электролитической диссоциации не давала ответа на некоторые вопросы. В ней не был раскрыт химизм взаимодействия ионов с растворителем, в частности с водой, и, следовательно, оставалось неясным, как именно ведут себя ионы в растворе.

В конце XIX в. получает признание мысль, что многое в изучении растворов может проясниться, если строение растворителя, прежде всего воды, будет объяснено с учетом аномальных ее свойств. Изучение строения воды — основного компонента водных растворов — привлекает внимание все большего числа исследователей, поскольку идеи гидратации ионов получают широкое признание и все громче и решительнее химики начинают говорить о сложной физической природе воды.

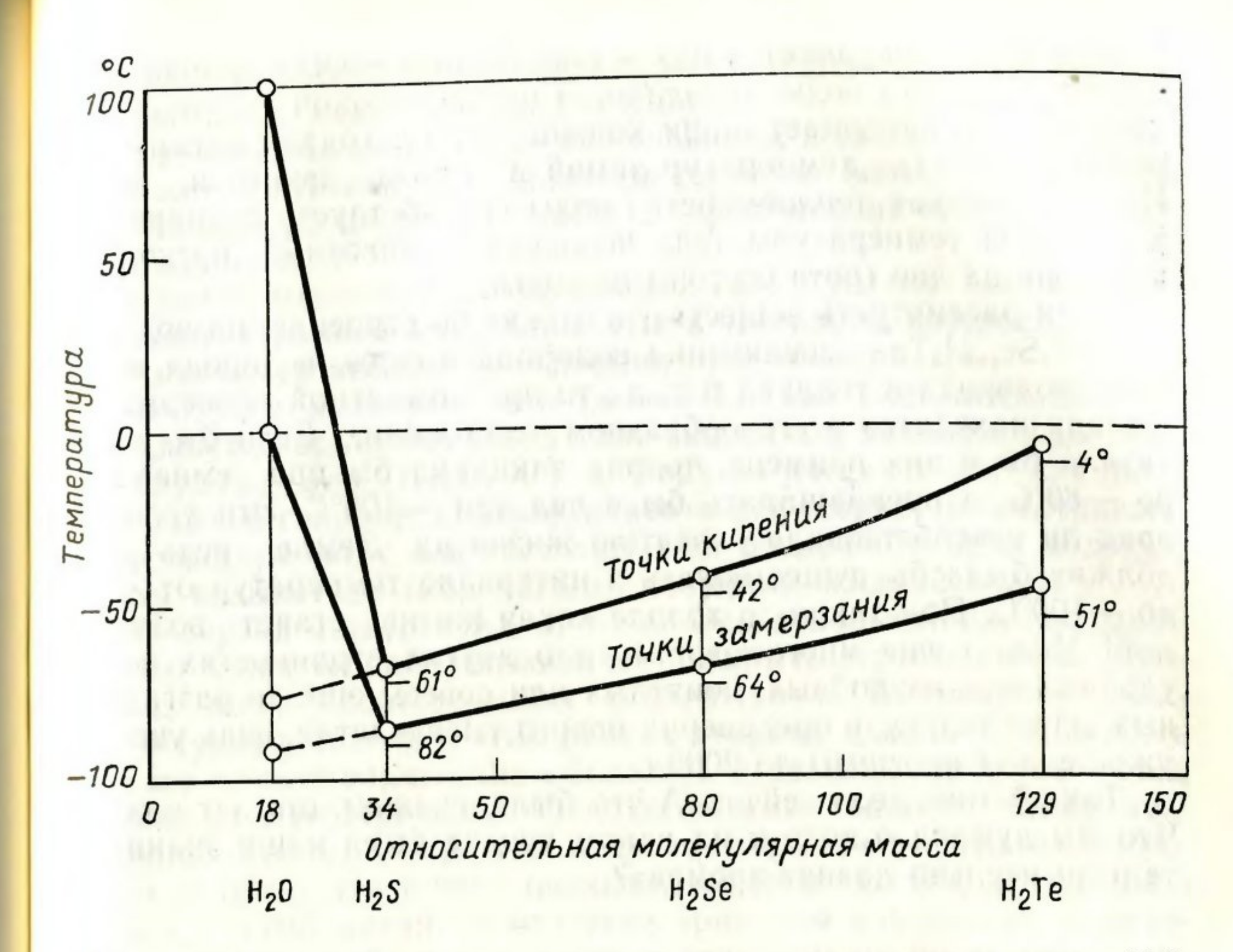


Рис. 30. Точки кипения и замерзания воды и различных гидридов: H_2S, H_2Se, H_2Te.

В чем же эта сложность? Изучая воду, химики задумались над важными вопросами, а именно: из чего состоят водяной пар, жидкая вода и лед? В какие формы, или ассоциаты, соединены молекулы воды, образуя каждое из трех ее фазовых состояний? Вода обладает многими уникальными свойствами. Или, как обычно принято говорить, аномальными особенностями. Плотность воды достигает максимума при +4°С: при этой температуре вода уменьшается в объеме до предельных значений, а затем снова расширяется. Вот почему лед (твердое состояние воды) становится легче самой воды и всплывает. Ведь для всех других жидкостей твердая фаза более плотная и вследствие этого осаждается. Если бы вода не обладала этим свойством, все водоемы промерзали бы до дна и жизнь не только погибла бы, она даже и не возникла.

Водная среда была не только источником возникновения жизни, но она способствовала ее развитию и сохранению. При этом «скрытая теплота» превращения воды в лед или в пар играет не последнюю роль, поскольку является довольно значительной величиной. Чтобы заморозить воду, требуется энергия. Вот почему промерзание глубоких водоемов практически невоз-

можно, и это сохраняет в них жизнь. Удивительная цепочка необычных свойств воды дополняется очень высокой ее «теплоемкостью», что защищает наши континенты благодаря океану от резкого перепада температур зимой и летом, ночью и днем. Именно высокая теплоемкость воды способствует сохранению постоянной температуры тела человека и животных, поскольку мы и они на две трети состоим из воды.

Если рассмотреть вещества, похожие по строению на воду,— H_2S, H_2Se, H_2Te — соединения водорода и серы, водорода и селена, водорода и теллура и т. д., то при комнатной температуре все они находятся в газообразном состоянии. Если бы вода «взяла бы с них пример», то она закипала бы при температуре —80°С, а превращалась бы в лед при —100°С. Эти условия вряд ли способствовали развитию жизни на Земле, ведь она должна была бы существовать в интервале температур от —80 до —100°С. При таком-то холоде какая жизнь станет возможной! Можно еще много говорить и о других странностях воды, удобных или неудобных, понятных или совсем еще не разгаданных, даже теперь, в преддверии нового тысячелетия, ведь ученые уже делают прогнозы до 2000 г.

Так обстоит дело сейчас. А что было, скажем, сто лет назад? Что мы думали о воде и на каком уровне были наши знания в те относительно давние времена?

ГИДРОЛЬНЫЕ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ВОДЫ

Довольно обширные исследования различных свойств воды дали возможность предположить, что ее молекулы скорее всего объединяются в группы — ассоциаты, а не произвольно размещаются в жидком состоянии в виде мономерных частиц, т. е. молекул, не связанных друг с другом. Такой подход довольно удачно объяснял некоторые необычные свойства воды (аномалии) и дал возможность разработать модель строения «жидкой» воды. Так, в 1884 г. была предложена модель, согласно которой вода представляет собой смесь «льдоподобных» молекул с «истинно жидкими» частицами. Различные авторы считали, что молекулы воды в зависимости от внешних условий способны объединяться в ассоциаты, состоящие из двух, трех, четырех и большего числа молекул. Исследователи указывали даже на ассоциаты, содержащие до двадцати молекул.

В 1892 г. появилась работа немецкого физика Вильгельма Рентгена «Строение жидкой воды», сыгравшая важную роль в развитии теории жидкого состояния. Он показал, что жидкая вода состоит из двух различных видов молекул, которые и определяют всю совокупность ее свойств. Хотя представления, связывающие строение воды с наличием «льдоподобных» и «истинно жидких» молекул, выдвигались в той или иной форме и в более ранних работах, но широкое распространение они получили только после исследования Рентгена.

Различными комбинациями связанных и свободных молекул удавалось объяснить аномальные свойства воды, прежде всего максимальную плотность при 4°С и расширение объема при образовании льда.

Ученые многих стран направили свои усилия на изучение различных особенностей воды. Им, в частности, хотелось понять, как меняются ассоциаты с повышением температуры.

В 1900 г. австралийский ученый Уильям Сазерленд впервые предложил термин «гидроль» для свободных молекул воды H_2O, дигидроль — для $(H_2O)_2$ и т. д. Воду он рассматривал как раствор льда в гидроле. С этого момента все теории, рассматривающие жидкую воду как состоящую из различного вида молекул, стали называться гидрольными теориями жидкой воды.

В первой четверти XX в. появилось довольно большое количество таких теорий, пытавшихся раскрыть строение воды, исходя из чисто гипотетических соображений. Выдвинутая двухструктурная модель в этих ранних теориях давала возможность все же удовлетворительно объяснять отдельные свойства воды, связав их с ее строением. Однако, не имея никаких экспериментальных данных о строении льда до открытия рентгеноструктурного анализа, эти теории оказывались не в состоянии вскрыть весь сложный механизм строения воды для каждого ее агрегатного состояния. Они опирались в основном на более или менее удачную фантазию и интуицию их авторов, и вопрос по существу сводился к обсуждению наличия в жидкой воде наиболее вероятных форм ассоциатов: $(H_2O)_2$ — дигидроль; $(H_2O)_3$ — тригидроль и т. д.

Первые экспериментальные данные о строении кристаллического льда дали возможность отойти от гидрольных представлений и признать их ошибочными. А двухструктурная модель, рассматривающая жидкую воду как смесь «льдоподобных» и «истинно жидких» молекул, стала развиваться на совершенно новой основе с учетом тех достижений, которые были сделаны в области изучения структуры твердых и жидких тел, с развитием рентгеноструктурного анализа.

УДИВИТЕЛЬНОЕ ОТКРЫТИЕ — ЖИДКОСТЬ ОБЛАДАЕТ СТРУКТУРОЙ

В 1912 г. Максу Лауэ пришла счастливая мысль просветить кристалл рентгеновскими лучами, или, как их тогда называли, *X*-лучами. С противоположной стороны кристалла поставили фотопластинку. Картина, которую увидел М. Лауэ со своими помощниками, проявив фотопластинку, была совершенно неожиданной. Темные пятна равномерно чередовались, создавая рисунок атомного строения кристалла. Вот это новость! Теперь

ученые могли изучать структуру любого твердого тела. Они получили для этого прекрасную возможность. Открытие М. Лауэ вызвало буквально лавину новых исследований. И сразу же стали задумываться над тем, как бы с помощью рентгеновских лучей раскрыть строение жидкостей. А в самом деле, что можно увидеть, если пропустить рентгеновские лучи через бензол, воду... Будут ли найдены определенные закономерности на рентгенограммах этих веществ? А если так, быстрее за эксперименты.

П. Дебай и П. Шеррер [1] решили не откладывать эти интересные исследования и в 1916 г. приступили к изучению бензола. Их усилия увенчались большим успехом. Оказалось, что на рентгенограммах при изучении жидкостей возникает картина, близкая к той, которую удалось обнаружить для мелкокристаллических порошков аналогичных веществ. Следовательно, в их строении имеется много общего. Это значит, что жидкость по своей структуре ближе к твердому телу, а не к газу, как это предположил Ван-дер-Ваальс и многие десятки лет с ним, как ни странно, соглашались другие ученые. И не только соглашались, но так в это уверовали, что об опытах П. Дебая и слышать не хотели. Но П. Дебай был человеком непреклонным, и, почувствовав, что истина в его руках, он ставил все новые и новые эксперименты и даже отважился создать свою теорию строения жидкости.

Так был нанесен удар незыблемой ранее теории Ван-дер-Ваальса, предложенной в 1873 г. Согласно положениям этой теории, частицы, составляющие жидкость, размещаются также произвольно, как и в газе. Такой подход к жидкостям был очень привлекателен своей простотой и ясностью. Какая, мол, там еще структура в жидкости? Убеждение в этом было столь укоренившимся и прочным, что даже экспериментальные данные рентгенографии, показавшие ошибочность такой точки зрения, далеко не сразу были приняты научной общественностью и подвергались сомнению. Высказанные опасения оправдывались тем, что расшифровка рентгенограмм в первые годы использования этого метода делалась произвольно и успех во многом зависел от интуиции исследователя. Необходим был довольно строгий математический метод для обработки рентгенограмм; только в этом случае можно надеяться на получение определенных выводов о строении жидких тел. Но это оказалось совсем не таким простым делом, как казалось первоначально. Потребовались усилия многих исследователей на протяжении почти десяти лет, прежде чем была решена эта важная проблема.

[1] П. Дебай — известный физик-теоретик, научную деятельность начал в Германии, а в 1940 г. переехал в США, лауреат Нобелевской премии (1936) и иностранный член Академии наук СССР (1924). П. Шеррер — один из сотрудников П. Дебая.

С начала 20-х годов нашего века представления о строении жидкости уже формируются на основе экспериментальных данных рентгеноструктурного анализа. Ученые все больше убеждаются в исключительном значении открытия П. Дебая и П. Шеррера, и уже мало кто пытается вслух отрицать наличие ближнего порядка [1] в размещении частиц, составляющих жидкость.

С этого момента можно с уверенностью сказать, что начинается совершенно новый этап в изучении жидкостей и растворов. Ведь все прежние теории базировались на том, что жидкость по своему строению напоминает газы. Теперь же на вооружение взят новый тезис — структуру жидкости следует рассматривать, как близкую к кристаллу, решетка которого несколько разупорядочена тепловым движением частиц. Новое открытие всегда приносит много новых вопросов, на которые иной раз не просто дать ответы. Какие именно частицы: молекулы, атомы или ионы — «осуществляют» такой ближний порядок? Почему, например, в жидкости имеется только ближний порядок? Каковы размеры упорядоченных областей?

Особенно много недоумений вызывала вода, строение которой еще совсем недавно казалось достаточно ясным и сравнительно простым. В свете таких событий утрачивали свою былую силу гидрольные теории, и лишь отдельные «элементы» этих представлений в той или иной форме продолжали существовать еще много лет.

До начала 30-х годов был выдвинут целый ряд теорий, которые пытались раскрыть строение водных и неводных растворов электролитов. Многие из этих теорий также быстро умирали, как и возникали, и лишь немногим судьба уготовила громкую известность и широкое признание. Это прежде всего относится к электростатической теории Дебая — Хюккеля, но она не была универсальной, область ее применения оказалась ограниченной очень малыми концентрациями сильных электролитов. Эта теория учитывала электростатическое взаимодействие катионов и анионов. Вследствие притяжения разноименные частицы чаще и дольше будут находиться друг около друга. Были даны формулы и сделаны некоторые расчеты. Однако существенным недостатком этой теории оказалось то, что взаимодействие ионов электролита с водой во внимание не принимали и при расчетах не учитывали. А ведь ионы гидратируются и движутся в растворе как бы одетые в «шубу» из молекул воды.

[1] В отличие от твердых тел жидкости обладают только ближним порядком. Особенности такого порядка заключаются в том, что если мы возьмем какую-либо молекулу в жидкости, то лишь ее ближайшие соседи будут размещаться в определенном порядке. С увеличением расстояния этот порядок будет выражен менее четко, и на достаточно «большом» расстоянии размещение частиц становится неупорядоченным.

Внимание ученых все больше привлекают водные растворы, с которыми приходится постоянно сталкиваться как при разработке различных технологических процессов в промышленности, так и во многих других теоретических и практических исследованиях.

В 20-е годы нашего столетия наибольшее распространение получили две теории жидкого состояния. Одна из них принадлежала английскому исследователю Г. Стюарту, другая — П. Дебаю. Г. Стюарт считал, что в жидкостях, в том числе и в воде, существуют области, характеризуемые наличием ближнего порядка, которые как бы вкраплены среди беспорядочного расположения одиночных молекул. Автор назвал свою теорию «сиботактической теорией жидкости», считая, что области с правильным, упорядоченным расположением молекул систематически повторяются в жидкости. Вода, по Стюарту, напоминает чередование зон «льдоподобной» структуры среди участков, заполненных мономерными молекулами воды.

П. Дебай, напротив, полагал, что говорить можно только о ближнем порядке в пределах 1,0—2,0 нм, а дальше размещение частиц становится все более расплывчатым, неупорядоченным и какая-либо система в их распределении не прослеживается.

Ученые понимали, что без знания структуры воды невозможно раскрыть строение растворов. Однако все имеющиеся теории носили в лучшем случае полуколичественный характер. Они не укладывались в рамки строгих математических законов, и все выдвинутые гипотезы были связаны в основном с качественным подходом и не могли пролить свет на многие вопросы строения воды и ее растворов.

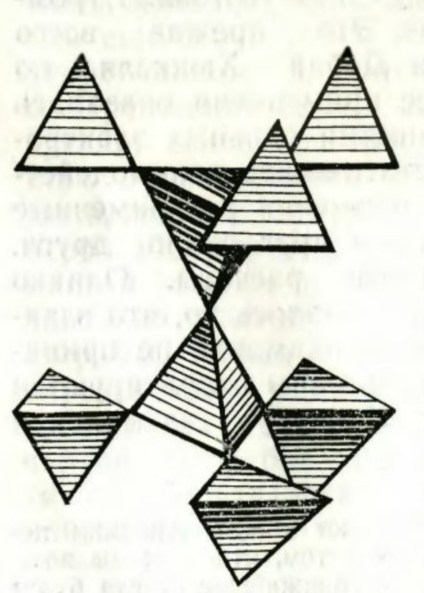


Рис. 31. Координация молекул воды в структуре льда.

К концу 20-х годов рентгенография помогла раскрыть структуру кристаллического льда. Оказалось, что каждый атом кислорода окружен четырьмя другими атомами кислорода, расположенными по вершинам тетраэдра на расстоянии 27,6 нм, а между ними как бы на невидимых нитях сидят маленькие бусинки — атомы водорода. Два атома водорода расположены от кислорода на расстоянии около 0,1 нм и образуют молекулу, а два другие водорода удалены от атома кислорода на несколько большее расстояние, оно равно 0,175 нм, и они уже принадлежат соседним молекулам воды. Вот если взять большое число таких тетраэдрических конфигураций и соединить вместе, то образуется пространственная сетка и в плоскости (рис. 32)

хорошо видны ее гексагональные кольца. Из таких колец в пространстве и выложена кристаллическая решетка льда. Решетка льда достаточно ажурная, что и делает лед легче воды. Обычный лед при сильном давлении разрушается. Если давление повышать до 20 000 кг/см^2, то можно последовательно получить восемь модификаций льда. Все они тяжелее воды и в природных условиях не существуют, а создаются искусственно в лаборатории при проведении различных экспериментов. Такой лед уже не будет плавать, он тонет, его плотность превышает плотность воды. Хорошо, что такой лед не встречается в наших реках и озерах, иначе зимой они могли бы промерзнуть до самого дна. Открытие структуры льда очень облегчало дело, и, казалось, нет ничего проще, как предложить подобное строение и в жидкой воде. Но так ли это?

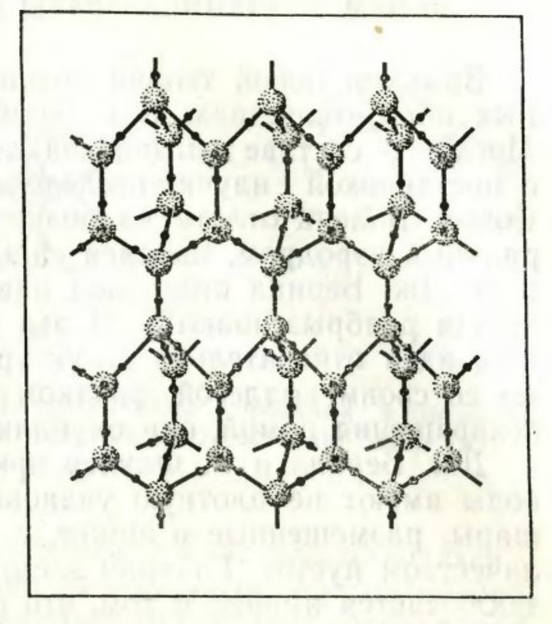


Рис. 32. Гексагональная структура льда.

При плавлении твердой фазы происходит разрушение кристаллической решетки. Те мощные силы, которые удерживают частицы в твердом состоянии, ослабевают под влиянием теплового движения частиц, и размещение их в расплаве становится в значительной степени разупорядоченным, или, как принято говорить, хаотическим. Рентгенография показала, что такой подход нуждается в уточнении, поскольку в размещении частиц, составляющих жидкость, существует ближний порядок.

Первое исследование воды, проведенное в 1922 г. с помощью рентгенографии, подтвердило принципиально новый взгляд на ее строение, но, как именно размещаются молекулы в воде, по-прежнему оставалось неясным. Рентгенограммы для воды обнаруживали наличие дифракционных колец, что указывало на определенные закономерности в размещении молекул воды. Шло время. Накапливались все новые и новые экспериментальные факты по изучению воды и растворов. Противоречия, которые неизбежно возникали при объяснении того или иного эксперимента, стали движущей силой, которая в конце концов привела к рождению теории структуры воды. Это случилось в 1933 г., когда английские исследователи Дж. Бернал и Р. Фаулер опубликовали свою знаменитую статью «Теория воды и ионных растворов», ставшую теперь поистине классической работой.

Замысел новой теории возник у Дж. Бернала при необычных обстоятельствах. В осенние дни 1932 г. он находился в Москве в составе английской делегации, которая знакомилась с постановкой научно-исследовательских работ в Советском Союзе. В день отлета на родину делегация прибыла на Центральный аэродром, начался сильный дождь, и рейс был отложен. Дж. Бернал стоял под навесом и наблюдал, как струйки дождя разбрызгиваются. В эти минуты его и осенила блестящая идея относительно структуры воды. Он поделился мыслями со своим коллегой, физиком Р. Фаулером, и вскоре, после возвращения домой, они опубликовали свою новую теорию.

Дж. Бернал и Р. Фаулер пришли к выводу, что молекулы воды имеют не плотную упаковку, как, например, бильярдные шары, размещенные в ящике, а ажурную, т. е. с большим количеством пустот. Главная заслуга Дж. Бернала и Р. Фаулера заключается именно в том, что они впервые указали на ажурную упаковку молекул воды. Если каждую молекулу представить в виде маленького тетраэдра, то у ее четырех углов располагаются другие молекулы — тетраэдры. Такое расположение называется тетраэдрическим.

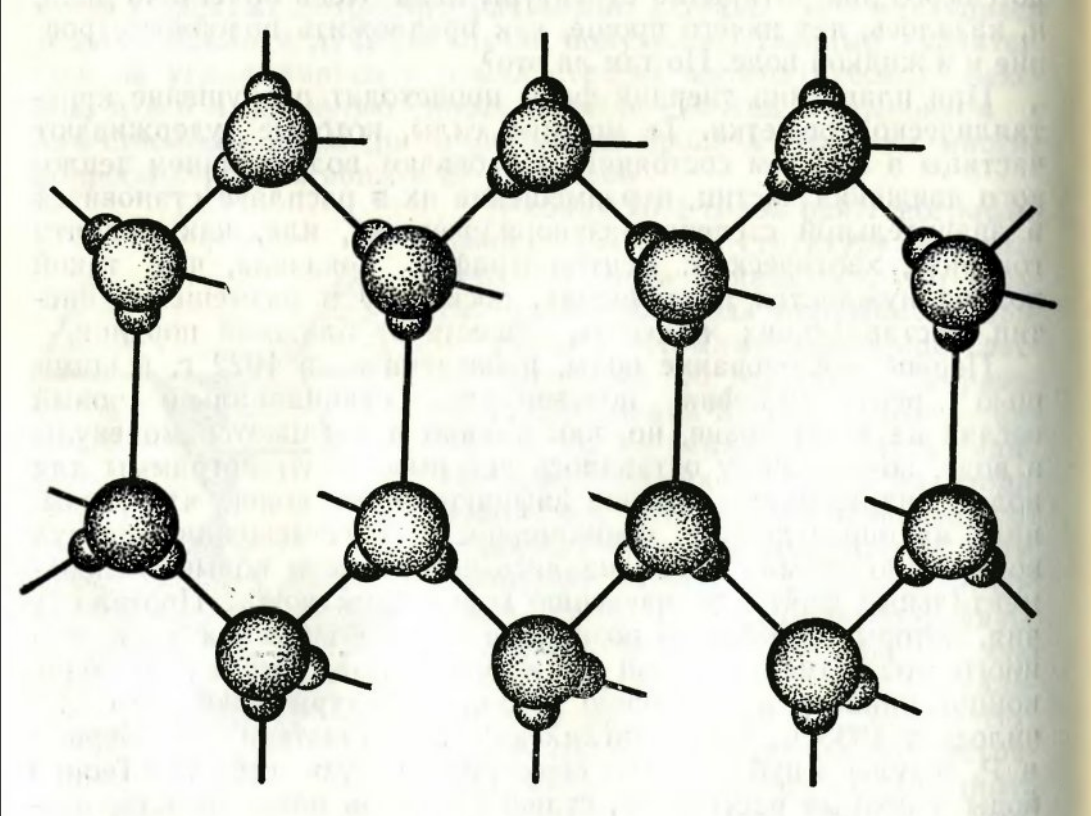


Рис. 33. Схематическое расположение молекул в гексагональной структуре.

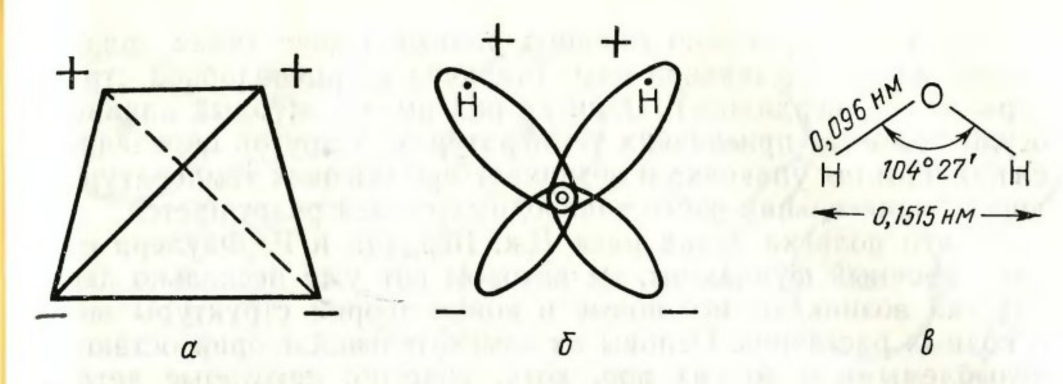


Рис. 34. Распределение зарядов (*а*), электронные орбитали в молекуле воды (*б*), геометрия молекулы для парообразного состояния воды (*в*).

Они показали, что атомы водорода в молекуле находятся с одного бока, вот такое однобокое расположение частиц водорода и объясняет чрезвычайно ажурный способ межмолекулярного сцепления в воде.

Немаловажная заслуга Дж. Бернала и Р. Фаулера состоит также в том, что они впервые указали на наличие в воде направленных межмолекулярных связей. Позднее такую связь стали называть «водородная связь», именно за счет наличия таких связей и возникает ажурная структура жидкой воды.

Дж. Бернал и Р. Фаулер дали свое толкование и возможным различным типам структуры воды. По их мнению, в интервале от 0 до 14°C в воде существует структура льда — тридимита (одна из модификаций кремнезема), а в интервале от +4 до +200°C появляется другая структура — типа кварца (тоже модификация кремнезема). Обе эти структуры характеризуются четверной координацией молекул и, следовательно, имеют тетраэдрическую конфигурацию. А выше 200°C направленные связи разрушаются и возникает плотная упаковка, при которой молекулы размещаются подобно бильярдным шарам в ящике. Однако плотная упаковка практически отсутствует в связи с тем, что тепловое движение молекул настолько разъединяет их, что эффект сжатия перекрывается и среднее межмолекулярное расстояние даже возрастает.

При 4°C структура воды сохраняет гексагональные кольца тетраэдрически координированных молекул (рис. 33). Тетраэдрическая конфигурация молекул воды определяется прежде всего электронным строением отдельной молекулы, отрицательные и положительные заряды в которой размещены по четырем полюсам (рис. 34). С повышением температуры конфигурация этих колец искажается, молекулы как бы стремятся освободиться от своих ближайших соседей, водородные связи рвутся и система упаковки их носит явно выраженный неупорядоченный характер.

По существу, можно говорить только о двух типах размещения молекул в жидкой воде (наличие кварцеподобной структуры не подтвердилось). Один из них имеет ажурный каркас и осуществляется при низких температурах, а другой определяется как плотная упаковка и возникает при высоких температурах, когда значительная часть водородных связей разрушается.

Почти полвека назад идеи Дж. Бернала и Р. Фаулера создали прочный фундамент, на котором вот уже несколько десятилетий возникают все новые и новые теории структуры воды и водных растворов. Основы их замечательной теории остаются незыблемыми и до сих пор, хотя, конечно, некоторые детали претерпевают существенные изменения.

КАКАЯ ЖЕ ОНА — СТРУКТУРА ВОДЫ

Вот уж воистину крепкий орешек — структура воды. Вся длительная история изучения свойств и особенностей воды все больше убеждает нас в том, что исследование структуры воды надо начинать с ее молекулы. Как же устроена молекула воды? Молекула воды самая маленькая из всех трехатомных молекул, она состоит из одного атома кислорода и двух атомов водорода. На внешней орбите атома кислорода имеется шесть электронов, но, чтобы орбита была устойчивой, их надо иметь восемь, а орбита атома водорода имеет один электрон, хотя для устойчивости надо каждому водороду иметь два электрона. Вся эта «компания» нашла очень простой выход, вакантные места на внешних орбитах заполнились электронами на основе взаимообмена — они соединились попарно (рис. 36).

В молекуле H_2O два электрона движутся вокруг ядра кислорода, а остальные движутся по эллиптическим орбитам попарно, причем оси двух орбит направлены вдоль связей O—H (рис. 35), а угол между ними приближается к тетраэдрическому. С этими двумя орбитами, огибающими протоны (ядра водорода), связаны два положительных полюса в молекуле воды. Две другие орбиты находятся в плоскости, которая перпендикулярна плоскости H—O—H; они-то и определяют отрицательные полюса, а угол между осями этих орбит тоже близок к тетраэдрическому (рис. 35).

Рис. 35. Электронная модель молекулы воды.

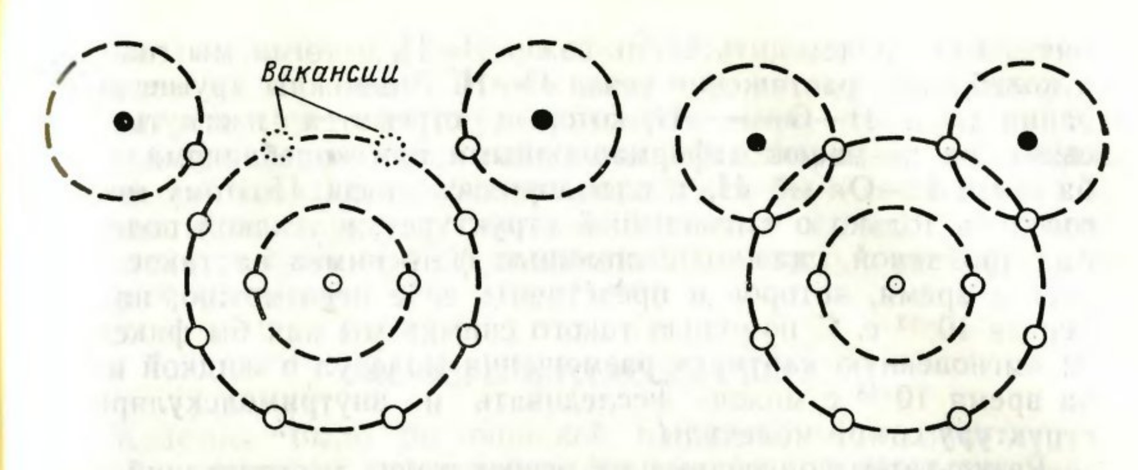


Рис. 36. Схема образования молекулы воды и электронные оболочки атомов кислорода и водорода.

Связь O—H в молекуле воды, осуществленная на основе взаимообмена электронами, называется ковалентной и является очень прочной. Ее не так-то легко разрушить. Вот почему долгое время вплоть до XVIII в. вода считалась простым веществом. Молекула воды может быть изображена в виде маленького тетраэдра, по углам которого и размещаются четыре заряда, два положительных и два отрицательных. Эти заряды и формируют свое ближайшее окружение, разворачивая молекулы строго определенно и так, что между двумя кислородами всегда находится только один водород (рис. 36). Таким образом возникает связь O—H---O. Если связь O—H является ковалентной, то связь H---O носит электростатический характер. Вот такое соединение двух атомов кислорода соседних молекул H_2O при посредничестве одного водородного атома и называется водородной связью. Известный американский ученый Лайнус Полинг показал, что водородная связь носит частично ковалентный и частично электростатический характер. Силы, определяющие ковалентный характер связи, не допускают большого отклонения от линейности в расположении атомов: O—H---O. Для молекулы воды в кристалле льда водородная связь в значительной степени носит электростатический характер, а вклад ковалентности составляет лишь несколько процентов. Взаимоотношения ковалентного и электростатического вклада определяются межатомными расстояниями. А какие они в воде, установить не удается по той причине, что молекулы воды постоянно совершают колебательные движения около своих равновесных положений. Быстрые колебательные движения и более медленные перемещения — диффузионные движения. Эти два вида движения называются тепловым движением молекул в жидкости. Но этого мало, движутся и сами атомы кислорода и водорода. Ядра атомов водорода и кислорода совершают очень сложные колебания. Их колеба-

ния могут происходить вдоль связи О—Н, и тогда мы говорим о колебаниях растяжения связи О—Н. Возможны другие колебания связи Н—О———Н, которые стремятся изогнуть эту связь; их называют деформационными или колебаниями изгиба связи Н—О———Н, т. е. водородной связи. Поэтому можно говорить только о «мгновенной структуре», в жидкой воде зафиксированной, скажем, с помощью фотоснимка за такое короткое время, которое и представить себе невозможно, например за 10^{-13} с. С помощью такого снимка мы как бы фиксируем «мгновенную картину» размещения молекул в жидкой воде. За время 10^{-13} с можно исследовать и внутримолекулярную структуру самой молекулы.

Результаты, полученные на основе таких исследований, дают нам возможность предположить, что, очевидно, в воде геометрия молекулы воды не очень сильно отличается от той, что характеризует твердую фазу — лед или парообразное состояние.

Параметры	Лед	Парообразное состояние
О — Н	0,099 нм	0,096 нм
Н — Н	0,162 нм	0,154 нм
угол НОН	109°5′	105°3′

Водородные связи, обусловливающие структуру льда, сохраняются лишь частично в жидкой воде. При низких температурах (—183°С) для льда наблюдается картина полного сохранения четверной координации (тетраэдрической структуры). При температуре плавления 0°С некоторые водородные связи рвутся и часть молекул имеет только две-три связи.

Неполная реализация водородных связей в воде послужила основой создания различных моделей, рассматривающих преимущественно двухструктурное состояние жидкой воды. При этом одна из структур характеризуется ажурной конфигурацией тетраэдрического типа, частично искаженной тепловым движением молекул воды в воде.

Другая структура включает молекулы H_2O, в которых полностью или частично водородные связи разрушены. Молекулы, не имеющие водородных связей, могут попадать в пустоты ажурного льдоподобного каркаса воды. Некоторые исследователи утверждают, что пустоты могут занимать также молекулы в результате изгиба водородных связей. Отмечается большая прочность связи О—Н———О; ей легче изогнуться, чем разорваться. Надо признаться, что на сегодня природа и состояние водородных связей в жидкой воде еще изучены недостаточно и этот вопрос требует дальнейших исследований.

Различные авторы выдвинули сейчас более двух десятков моделей жидкой воды. В этих моделях рассматриваются всевозможные сочетания двух указанных выше структур, но более общую картину строения воды и растворов в настоящее время дает подход, рассматривающий как бы в совокупности и взаимосвязи структуру, тепловое движение частиц и взаимодействие различных сил, возникающих между частицами в жидкой фазе.

РАСТВОРЫ ИНТЕРЕСУЮТ ВСЕХ

Конечно, было бы ошибкой полагать, что только структурные факторы определяют физические и химические свойства растворов, но их первостепенная роль, пожалуй, неоспорима.

Прежде всего выясним, что такое раствор. Как взаимодействует растворенное вещество и растворитель? Если в качестве растворителя берется вода, то как связаны молекулы между собой, мы уже выяснили. Но что же происходит с ними, если к воде будет добавлена какая-либо соль, например хлорид натрия или калия и т. д. Вот здесь и скрывается загадка, которую уже на протяжении нескольких десятилетий и даже сотен лет пытаются раскрыть ученые. И хотя уже многое сделано для понимания этого вопроса, но далеко еще не все проблемы в теории растворов решены в настоящее время. Как это ни странно, теория растворов на сегодняшний день оказалась одной из наименее изученных и наиболее сложных областей химии. Поэтому молодому поколению химиков есть где попробовать свои силы и вписать новые страницы в учение о растворах.

Вернемся все же к нашему вопросу и посмотрим, что происходит при растворении соли. Поскольку взятая нами соль (хлорид натрия), как известно, в растворе распадается на ионы, следовательно, кроме молекул воды, там будут находиться и ионы. Как ведут себя ионы в растворе, долго оставалось неясным.

Создатель теории электролитической диссоциации С. Аррениус и его знаменитые коллеги Я. Вант-Гофф и В. Оствальд были убеждены, что ионы свободно путешествуют в растворе, а вода представляет собой лишь механическую среду для их передвижения. Но вскоре экспериментаторы установили, что в электрическом поле ионы, обладающие маленьким радиусом и большой плотностью заряда, движутся медленнее, чем ионы с большим радиусом. Этот противоречивый факт заставил многих задуматься.

Ученые полагали, что поскольку вода является лишь механической средой, то, очевидно, движение больших ионов должно как бы притормаживаться, но эксперименты показывали об-

ратное. Ионы большого диаметра двигались быстрее маленьких ионов. В чем же здесь дело?

Выдвигались различные предположения, но загадка оставалась загадкой. Даже такие авторитеты, как С. Аррениус и Я. Вант-Гофф, не находили правильного ответа. Первые шаги к раскрытию этой тайны были сделаны И. А. Каблуковым и В. А. Кистяковским, тогда еще совсем молодыми химиками, только начинавшими исследовательскую работу. В годы Советской власти их имена стали широко известны у нас в стране и за рубежом. Академики И. А. Каблуков и В. А. Кистяковский не только отдали много сил организации химической науки в нашей стране, но и создали новые направления, воспитав большое количество учеников. Они организовали целые коллективы специалистов — химиков, которые продолжают успешно работать и в наши дни.

В конце XIX в. (1889—1890) молодой И. А. Каблуков и почти одновременно с ним В. А. Кистяковский пришли к выводу, что, очевидно, ионы движутся не одни, а увлекают с собой некоторое количество воды и чем меньше радиус иона, тем большее количество воды ион может удерживать вокруг себя; следовательно, он становится очень большим по диаметру. Такое явление стало называться гидратацией. Гидратированный ион окружен молекулами воды. Эта блестящая идея пролила свет на многие вопросы и прежде всего показала пути соединения таких, казалось бы, непримиримых соперников, как химическая теория растворов и физическая теория, которую отстаивали химики лейпцигской школы в Германии (теория электролитической диссоциации).

Оказалось, что вода является не «мертвой» механической средой, а сама вступает во взаимодействие с растворенным веществом. Но только в 1933 г., после работы Дж. Бернала и Р. Фаулера, химики получили возможность проникнуть в сложный мир взаимодействия растворенного вещества и растворителя. Если вода имеет свою структуру, то что же происходит с ней при появлении ионов? Этот вопрос даже и теперь изучен не полностью, но многое в нем прояснилось благодаря работам советского ученого профессора О. Я. Самойлова.

Вероятнее всего, в разбавленном растворе можно обнаружить три зоны: зона, в которой ион создает собственную структуру в зависимости от заряда, радиуса и других факторов; зона, где в результате воздействия иона на структуру воды происходит ее частичное разрушение, и зона, где вода сохраняет в целостности собственную структуру. Во всех этих зонах самой неясной была зона воздействия иона на ближайшие к нему молекулы воды. Долгое время считали, что ион прочно связывает соседние молекулы воды и лишь слабо воздействует на молекулы, которые располагаются за ближайшими, т. е. на вторую зону.

Совершенно иначе на механизм гидратации взглянул О. Я. Самойлов. Он предположил, что ионы не связывают жестко молекулы воды, а лишь притягивают их к себе, но при этом обмен с соседними молекулами воды не прекращается. К таким ионам относятся Li^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} и др. Они как бы пытаются окружить себя цепочкой из молекул воды, и тем самым обмен между ближайшими молекулами воды происходит реже, чем в чистой воде, они дольше задерживаются у ионов. Это явление получило название положительной гидратации, которая наблюдается в тех случаях, когда плотность зарядов ионов (отношение заряда к радиусу) достаточно велика.

Можно рассмотреть и второй случай при обмене ближайших к иону молекул воды. Оказывается, не все ионы стремятся притягивать молекулы воды; некоторые из ионов не только не притягивают, а, наоборот, отталкивают молекулы H_2O. Вокруг таких ионов, как K^+, Rb^+, Cs^+, Br^-, I^- и т. д., обмен между соседними молекулами воды происходит чаще, чем подобный обмен молекул в воде, и неупорядоченность молекул воды вокруг иона возрастает. В этом случае гидратация отрицательная. Это явление впервые было открыто О. Я. Самойловым и весной 1980 г. Государственным комитетом по делам изобретений и открытий СССР зарегистрировано как открытие, имеющее огромное значение для науки и практики.

Отрицательная гидратация дала возможность понять целый ряд явлений, возникающих в растворе и не находивших до сих пор удовлетворительного объяснения.

Однако до конца выяснить все тонкости строения водных растворов пока еще не удалось. Дело в том, что экспериментальных методов, которые смогли бы раскрыть все детали строения воды, пока не существует. Поэтому ученым приходится прибегать к модельному методу. Особенно интенсивно развиваются исследования в этой области начиная с 1960 г. Все модели практически можно разбить на пять групп: 1. Однородно-континуальные модели (континуум — непрерывность). 2. Двухструктурные модели. 3. Кластерные модели (рис. 37). 4. Модели ассоциатов (рис. 38). 5. Модели с заполнением пустот. Кратко охарактеризуем каждую из моделей.

В однородно-континуальной модели все молекулы H_2O считаются структурно и энергетически эквивалентными, а следовательно, трехмерная сетка с тетраэдрически направленными межмолекулярными связями практически везде однородна. Причем в ней имеются наиболее регулярно построенные участки и участки с разорванными водородными связями, которые можно рассматривать как дефекты в тетраэдрической сетке водородных связей.

Двухструктурная модель, как мы уже говорили, с учетом современных представлений была выдвинута Дж. Берналом и Р. Фаулером. В дальнейшем она модернизировалась и совер-

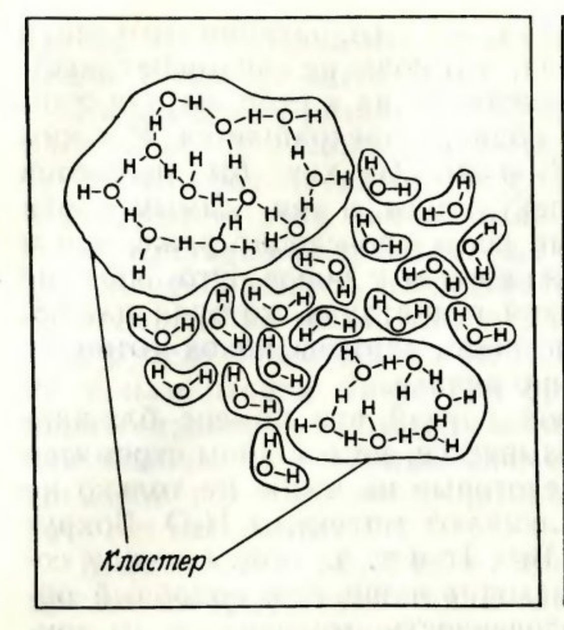


Рис. 37. Кластерная модель жидкой воды.

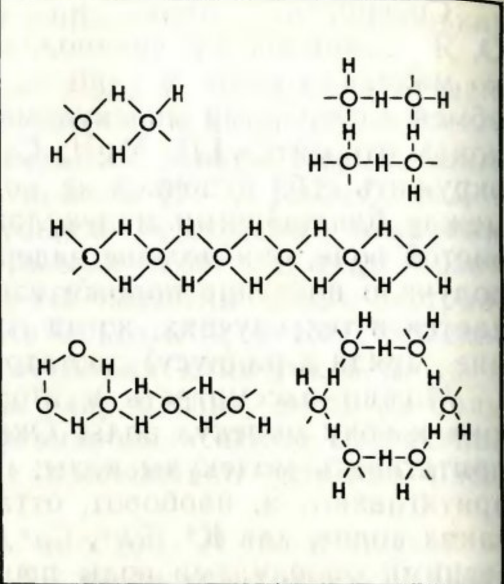


Рис. 38. Различные типы молекулярных агрегатов в жидкой воде.

шенствовалась целым рядом авторов, но суть ее остается по существу та же, что и в раннем варианте Бернала — Фаулера. Одна из структур является льдоподобной и имеет ажурный каркас; другая состоит из молекул, связи между которыми полностью разорваны, а потому представляет плотно упакованную структуру. Эти две структуры в жидкой воде существуют раздельно и как бы представляют смесь, но смесь эта очень однородна, а потому свойства воды в любой точке одинаковы.

Третий тип модели воды получил название кластерной. Кластеры — это группы молекул, иногда они состоят даже из нескольких сот. Пространство между такими группами заполнено единичными молекулами, т. е. не связанными между собой (рис. 37).

Четвертый тип модели воды — модель ассоциатов. В таких моделях авторы пытаются возродить гидрольные теории, но уже на новой научной основе с учетом экспериментальных данных рентгенографии и других методов. Так, например, А. Эйкен считает, что вода представляет смесь молекул H_2O с группами из шести молекул $(H_2O)_6$, возможно присутствуют и такие группы, как $(H_2O)_3$ и $(H_2O)_4$. Но такая точка зрения мало оправдана, и с этой моделью вряд ли следует соглашаться (рис. 38).

Наиболее удачной из всех моделей (теперь это уже признается многими советскими и зарубежными исследователями) является модель с заполнением пустот, выдвинутая О. Я. Самойловым. Жидкая вода, по его мнению, имеет ажурную структуру, свойственную льду, но нарушенную тепловым движением. Пустоты в такой структуре скорее всего заполняются

свободными молекулами воды. Предложенная О. Я. Самойловым модель прекрасно объяснила многие особенности свойств воды и водных растворов. Она дает возможность понять не только строение воды, но и объяснить механизм взаимодействия растворенного вещества с растворителем (водой).

Все сказанное о воде и водных растворах показывает нам, насколько сложна картина, возникающая в растворе, поэтому использовать математику для описания растворов, т. е. найти универсальные количественные формулы, лежащие в основе теории, пока не удается. На сегодняшний день в учении о растворах еще много проблем, хотя целый ряд важных и сложных вопросов уже выяснен. К проблемам и загадкам, которые таит в себе жидкая вода, можно отнести некоторые ее необычайные свойства, которые были обнаружены учеными совсем недавно.

Необычно ведет себя вода, пропущенная через магнитное поле, т. е. подвергнутая предварительной магнитной обработке. Оказалось, что различные строительные материалы, приготовленные на такой воде, — цемент, гипс, алебастр и т. д. — обладают прочностью, в два и даже в три раза большей, чем, допустим, цемент, приготовленный на обычной воде.

Следовательно, можно увеличить прочность железобетонных сооружений не за счет высокосортных и, конечно, дорогих марок цемента, а просто, пропустив воду, на которой готовится раствор, через магнитное поле. Конечно, это даст огромную энергию народному хозяйству. Ведь стройки в нашей стране ведутся в большом масштабе и в самых отдаленных уголках нашей Родины. Пока этот способ не используется в строительстве, поскольку ученые еще не выяснили, в чем секрет «магнитной памяти воды» и как долго вода ее сохраняет. Прежде всего надо установить, сохраняет ли вода (т. е. строительные материалы, приготовленные на ней) повышенную прочность постоянно или пределы ее «жизни» ограничены.

Профессор В. И. Классен отмечает большую практическую значимость проблемы магнитной обработки водных систем для народного хозяйства. В промышленности омагниченная вода уже достаточно широко используется для удаления накипи в паровых котлах. Накоплен некоторый материал о ее влиянии на биологичские и фармакологические свойства водных растворов органических и неорганических веществ. Имеются интересные данные о влиянии омагниченной поливной воды на ускорение роста на 20—40% сельскохозяйственных культур и повышения их урожайности на 10—40%.

Все эти явления говорят о том, что омагниченные водные растворы приобретают скорее всего новые свойства, которые могут определяться и некоторыми структурными изменениями. Конечно, при попытках теоретического обоснования возникает много трудностей, но, несомненно, более детальное изучение этих явлений, природа которых пока совершенно не ясна, по-

может раскрыть неизвестные причины такого поведения омагниченной воды. Практическое значение этих исследований достаточно велико и уже сейчас дает большие экономические эффекты, главным образом в промышленности. На эти вопросы науке о растворах еще предстоит дать ответ!

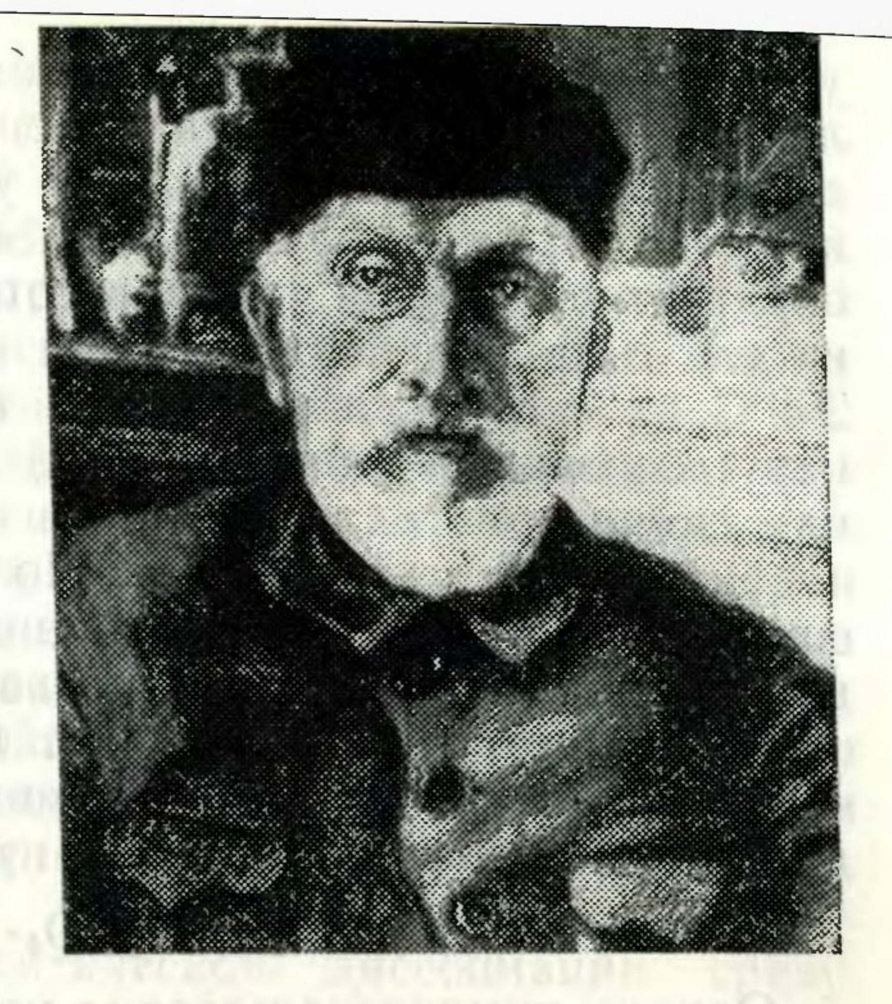
Можно привести и другой не менее интересный факт, который в настоящее время привлекает внимание не только химиков, но и в первую очередь биологов. Все мы отчетливо знаем, как быстро ранней весной на проталинках начинает зеленеть трава и не успевает сойти снег, как уже появляются цветы. На первый взгляд такой быстрый рост не кажется странным, ведь все сильнее греет солнце и буквально на глазах просыпается природа. Это явление естественно, и мало кто обращает внимание, а тем более задумывается над таким фактом. Но в чем же здесь причина? Почему в первые дни весны растения так стремительно зеленеют и тянутся к солнцу? Оказывается, здесь немалую роль играет талая вода. Какими же особенностями она обладает? Что за целебная сила заключена в ней? Эти вопросы пока не находят объяснения. Ученые лишь выяснили, что только талая вода обладает удивительной способностью ускорять биологические процессы, или, проще говоря, способствовать быстрому росту растений. В чем же тогда причина? Может быть, при таянии льда наблюдается в жидкой воде переход к какому-либо новому структурному типу, а возможно, иные причины определяют столь необычные свойства талой воды. На все эти вопросы, имеющие не только научное, но и большое практическое значение, ученым предстоит ответить.

Все сказанное выше еще раз подтверждает, какую важную роль в промышленности, в науке и в природе играют растворы и сколько еще загадок таит в себе хотя бы такая простая на первый взгляд жидкость, как вода.

Г. Н. Фадеев, М. М. Андрусев

ИВАН АЛЕКСЕЕВИЧ КАБЛУКОВ И ЕГО РОЛЬ В РАЗВИТИИ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ

Не каждому ученому удается своим научным творчеством примирить, казалось бы, непримиримое. Ивану Алексеевичу удалось «примирить» положения двух основных теорий растворов: химической и физической. Одни химики во главе с Дмитрием Ивановичем Менделеевым считали, что при растворении происходит обычное химическое взаимодействие между растворителем и растворенным веществом. Другие ученые, и в первую очередь творец физической теории растворов голландский ученый Я. Вант-Гофф, считали растворитель инертной средой, в которой распределены молекулы растворенного вещества. Поведение молекул растворенного вещества сторонники физической теории растворимости описывали на основе отношений, выведенных для газов. Взгляды Я. Вант-Гоффа дополнялись предположениями Сванте Аррениуса о распаде (диссоциации) веществ-электролитов в растворе на отдельные заряженные частицы — ионы.



Иван Алексеевич Каблуков (1857—1942)

И. А. Каблуков по праву считал себя учеником Д. И. Менделеева. Не без влияния Дмитрия Ивановича он оставил исследования органических веществ, где уже достиг известных успехов, и стал заниматься проблемами физической и неорганической химии.

НОВОЕ В ПРЕДСТАВЛЕНИИ О РАСТВОРАХ

Процесс растворения сопровождается, как и всякая химическая реакция, либо выделением теплоты (экзотермический процесс), либо ее поглощением (эндотермический процесс). В этом можно убедиться на простых опытах. Если в стакан, наполовину наполненный водой, опустить термометр и прилить концентрированной серной кислоты, то ртуть в термометре резко пойдет вверх. Такой стакан даже взять можно с трудом — настолько он горяч. Если же начать растворять нитрат аммония или роданид аммония, приливая в стакан, где находятся эти соли, понемножку воды, то стакан настолько охладится, что может даже примерзнуть к лабораторному столу.

Что же за соединения возникают в растворах? Д. И. Менделеев, наиболее глубоко разработавший химическую теорию растворов, предложил называть их сольватами (от латинского слова solvere — растворять). При растворении в воде процесс образования таких соединений именуется гидратацией («гидро» — вода), а образующиеся продукты — гидратами. Поэтому химическую теорию растворов называли сольватной или гидратной теорией растворов.

На основе этой теории стали понятны такие явления, как, например, превращение смеси сульфата кальция с водой в твердую массу. Этим процессом пользуются при наложении гипсовых повязок при переломах. Сульфат кальция и вода образуют прочное соединение, из которого воду выделить очень трудно. Обычно вода улетучивается при нагревании до точки кипения — 100°С, а в этом случае даже при 150—170°С можно

удалить лишь $^3/_4$ воды в соединении с сульфатом кальция. Стала понятной и природа изменения цвета солей, осаждающихся из растворов при различных условиях. Например, хорошо известно, что сульфат меди $CuSO_4$ белого цвета. Однако в воде образуется голубой раствор этого вещества, а при осаждении из его соли получаются синие кристаллы. Прокаливанием при 250°С их можно снова сделать белыми. Собранный при этом пар оказывается обыкновенной водой. Таким образом голубые или синие кристаллы состоят из молекул соли и воды, которая и придает кристаллам цвет. По виду и на ощупь голубая соль совершенно сухая. Такие соединения вещества с водой, имеющие форму кристаллов, называются кристаллогидратами. Состав кристаллогидратов может быть определен взвешиванием кристаллов до и после прокаливания и расчетом количества воды на одну молекулу соли, например:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O;\ H_2SO_4 \cdot H_2O;\ MgSO_4 \cdot 10H_2O$$

Однако химическая теория не позволяла количественно предсказать изменения свойств растворов в зависимости от концентрации растворенного вещества. не объясняла, как могут быть построены сольватированные молекулы.

Авторы физической теории растворов переносили соотношения, хорошо известные для газов, на вещество в растворенном состоянии. Правда, дело ограничивалось лишь сильно разбавленными растворами. «Я установил, — писал Я. Вант-Гофф, — для слабых растворов законы, аналогичные законам Бойля — Мариотта и Гей-Люссака для газов...» [1]. Пользуясь уравнениями закономерностей, широко известных для газов, можно было производить довольно точные расчеты. Например, определять давление, которое создает растворенное вещество (так называемое осмотическое давление). Сравните: для газов давление определяется по формуле $p = nRT/V$, а для разбавленных растворов $\pi = cRT$. Как видно, выражения очень сходны. Стало возможным рассчитывать температуру, при которой будет замерзать раствор в зависимости от того, сколько растворенного вещества в нем содержится. Хорошо известно, что, стоит замерзшее окно протереть солью (особенно хлоридом кальция $CaCl_2$), и стекла довольно долгое время остаются чистыми. На поверхности стекла образуется раствор соли, а температура замерзания его ниже, чем чистой воды. Температура замерзания раствора ниже, чем у чистого растворителя, потому что раствор приходит в равновесие со своим паром при более низком давлении пара.

Теория Я. Вант-Гоффа оправдалась для разбавленных растворов многих веществ. Однако для растворов неорганических солей, таких, как $NaCl$, KNO_3, результаты опыта и расчета

[1] Цит. по кн.: Соловьев Ю. И., Каблуков М. И., Колесников Е. В. Иван Алексеевич Каблуков. М., 1957, с. 49.

отличались почти в два раза, а для $MgCl_2$ или $Ca(NO_3)_2$ даже еще больше. Причем чем более разбавлен раствор в воде, тем больше наблюдалось отклонений от расчетной величины. То же самое происходило с растворами кислот и оснований.

С. Аррениус предположил, что вещества, растворы которых проводят электрический ток, распадаются на отдельные заряженные частицы — ионы. С. Аррениус утверждал, что ионы ведут себя как «свободные» частицы и со средой не взаимодействуют.

В теории С. Аррениуса отмечалось также, что при растворении электролиты распадаются на ионы не полностью: только определенная часть вещества находится в растворе в виде ионов. Для упрощения физической картины автор теории предположил, что между образующимися ионами, ввиду низкой концентрации вещества, отсутствует электростатическое взаимодействие.

Противники теории электролитической диссоциации сразу же увидели ее главный недостаток: в ней не указывалась причина диссоциации электролитов. Неудивительно, что теория С. Аррениуса подверглась острой критике со стороны многих ученых.

В период самого разгара борьбы сторонников физической и химической теорий в лаборатории одного из создателей физической химии — В. Оствальда появился молодой русский химик И. А. Каблуков, командированный из Московского университета для ознакомления с методами новой области химии.

В лаборатории В. Оствальда друзьями И. А. Каблукова скоро стали С. Аррениус и русский химик В. А. Кистяковский.

Повторив исследования зависимости электропроводности растворов электролитов в воде от их концентрации, И. А. Каблуков подтвердил правильность выводов С. Аррениуса. Значит, действительно в водных растворах молекулы электролитов диссоциируют на ионы. Но участвует ли в этом процессе растворитель?

И. А. Каблуков решил сравнить поведение электролитов в различных растворителях. И вот молодой ученый изучает электропроводность хлороводорода в зависимости от его концентрации в эфире и спирте. Оказалось, что в этих растворителях HCl ведет себя совершенно иначе, чем в воде. С уменьшением концентрации HCl электропроводность его раствора не возрастает, а, напротив, уменьшается. Такое поведение электролита никак не могло быть описано теорией С. Аррениуса. Согласно ее положениям, чем меньше электролита в растворе, тем бóльшая часть молекул его распадается на ионы и тем выше электропроводность раствора.

Не сразу пришел к правильной догадке и И. А. Каблуков. Только долгие часы раздумий привели его к правильному решению.

После работы в лаборатории И. А. Каблуков любил прогуливаться с кем-либо из друзей по тенистым аллеям сада. На сей раз его спутником оказался В. А. Кистяковский. Говорили, как обычно, о делах в лаборатории. В. А. Кистяковский заметил, что С. Аррениуса и В. Оствальда привели в недоумение результаты, полученные И. А. Каблуковым. «Я сам был немало удивлен, — признался И. А. Каблуков. — Однако теперь я, кажется, нашел объяснение моим опытам». И постепенно в беседе двух ученых вырисовывалась картина диссоциации молекул на ионы.

Причиной диссоциации электролитов в воде является гидратация. Именно этот химический процесс и приводит к ослаблению связей в молекулах и их распаду на ионы.

После возвращения из Лейпцига в Москву Иван Алексеевич продолжил начатую работу и в мае 1891 г. представил докторскую диссертацию «Современные теории растворов (Я. Вант-Гоффа и С. Аррениуса) в связи с учениями о химическом равновесии».

Сторонники химической теории, утверждая идею о взаимодействии растворенного вещества и растворителя, не допускали мысли о распаде вещества на отдельные заряженные ионы.

И. А. Каблуков установил, что химическое взаимодействие растворителя с молекулами электролитов приводит к их распаду на ионы. Вода, образуя соединение с молекулами электролитов, «растаскивает» их, разделяет на ионы. Мало того, она образует с этими ионами соединения. В результате было выдвинуто представление о гидратации ионов. Надо сказать, что идея о взаимодействии ионов с водой практически одновременно с И. А. Каблуковым была высказана и другим молодым русским химиком — Владимиром Александровичем Кистяковским (1865—1952).

Большая заслуга Ивана Алексеевича Каблукова состоит в том, что он последовательно развил эту идею и отстоял в споре со сторонниками физической и химической теорий. Он показал, что основные положения теории химического взаимодействия веществ и физической теории Я. Вант-Гоффа, взаимно дополняя друг друга, способны объяснить практически все факты, связанные с растворением веществ и их поведением в растворах.

Так, если серную кислоту смешать с эфиром, то такой раствор ток не проводит: взаимодействие этих двух веществ невелико. В этом случае оказывались справедливыми формулы Я. Вант-Гоффа. Получается как бы частный случай общей теории. При сильном же взаимодействии растворенного вещества с растворителем (например, серной кислоты или сульфата меди $CuSO_4$ с водой) происходит распад на ионы.

Однако смотреть на ионы лишь как на «свободные» газоподобные частицы нельзя. «По нашему мнению, — писал

И. А. Каблуков, — вода, разлагая молекулы растворенного тела, входит с ионами в непрочные соединения, находящиеся в состоянии диссоциации; по мнению же С. Аррениуса, ионы свободно двигаются, подобно отдельным атомам»[1]. Ионы существуют в растворе, окруженные молекулами воды. Каждому иону соответствует определенное число молекул, входящее в его «свиту». Так медный купорос имеет формулы $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Из этих молекул воды четыре окружают ион меди и лишь одна — анион SO_4^{2-}. Отрицательные ионы вообще плохо гидратируются.

Результаты работ И. А. Каблукова открывали новые перспективы для исследователей. Они положили начало электрохимии в неводных средах. Предложенная И. А. Каблуковым трактовка ионизации растворенных веществ стала общепризнанной. «Растворитель, действуя на растворенное тело, изменяет его физические и химические свойства, — писал И. А. Каблуков, — и от величины взаимодействия между растворенным телом и растворителем зависят все свойства раствора»[2].

Так понижение давления пара растворителя над раствором, по мнению И. А. Каблукова, может служить мерой сродства вещества и растворителя. Их взаимодействие и образование соединения лишают молекулы растворителя возможности двигаться так же свободно, как прежде, и затрудняет переход их в газовую фазу. А если число поступающих в пар молекул уменьшается, то соответственно снижается и давление, которое создает пар над раствором.

Представление о гидратации ионов И. А. Каблукова и В. А. Кистяковского позволило верно объяснить распад вещества на отдельные заряженные ионы, т. е. электролитическую диссоциацию: молекулы электролитов (кислот, оснований и солей) в водных растворах распадаются на ионы под действием молекул воды. Таким же диссоциирующим действием обладает еще небольшое число растворителей, но вода стоит как бы особняком. Сильное диссоциирующее действие ее связано с тем, что молекула H_2O полярна. В молекуле воды центры положительных и отрицательных зарядов не совпадают, и она представляет как бы стержень, имеющий избыточные заряды на концах. У электролитов в молекулах тоже положительные и отрицательные заряды распределены неравномерно.

Рассмотрим процесс диссоциации молекул какого-либо электролита, пользуясь представлениями объединенной теории растворов (Менделеева — Вант-Гоффа — Аррениуса — Каблукова). Выберем для примера хлороводород HCl, то вещество, электропроводность растворов которого в различных растворителях много изучал И. А. Каблуков. Молекула этого вещества поляр-

---

[1] Каблуков И. А. Современные теории растворов. М., 1891, с. 86.
[2] Там же, с. 215.

на. Атомы водорода и хлора имеют некоторый избыточный заряд: первый из них положителен, а второй отрицателен. Молекулы растворителя, если у них тоже имеется смещение зарядов (+ и —), совершенно определенным образом ориентируются вокруг молекулы HCl. Разноименные полюса этих молекул притягиваются.

Теперь все зависит от того, насколько сильно химическое взаимодействие между ионами, из которых состоит HCl, и растворителем. Если оно невелико, то вещество в основном будет находиться в виде целых молекул и тока практически проводить не будет. Таковы растворы HCl в эфире и бензоле.

В воде, однако, и в других более или менее полярных растворителях (например, метиловом спирте) взаимодействие растворителя с ионами, входящими в хлороводород, велико. Например, катион водорода H^+ просто не может существовать один. Этот катион — протон — так крепко связывается с молекулой воды, что существует в растворе только в виде иона-гидроксония:

$$H^+ + H_2O \rightarrow (H_3O)^+$$

Молекулы полярных растворителей притягиваются к ионам сильнее, чем катион и анион связываются друг с другом в молекуле вещества. Вследствие этого происходит диссоциация электролита:

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-,$$

или, точнее,

$$HCl \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + Cl^-$$

Ионы существуют в растворе в комплексе с молекулами растворителя, как, в частности, ион Cu^{2+} с $4H_2O$; Fe^{2+} с $6H_2O$ и т. п. Этим и определяется изменение свойств раствора по сравнению с характеристиками растворителя и растворенного вещества, взятых по отдельности.

Иван Алексеевич Каблуков выполнил ряд фундаментальных исследований различных растворов. Результаты его работ позволили расширить границы теории растворов и распространить ее на все водные и неводные среды, в том числе и смешанные, состоящие из нескольких растворителей. Это дало мощный импульс дальнейшему развитию учения об ионах в растворе, о способности растворов переносить электрические заряды и т. д.

Все это способствовало ускоренному развитию электрохимии органических соединений.

СОВРЕМЕННОСТЬ РАБОТ И. А. КАБЛУКОВА

Мы не случайно так подробно рассказываем о работах И. А. Каблукова в области растворов. Они имеют не только историческую ценность. Иван Алексеевич продолжал свою научную деятельность и в первые десятилетия существования Советского государства. Он был избран почетным членом Академии наук СССР. Ученики и последователи И. А. Каблукова — основные специалисты, занимающиеся исследованиями растворов и проблемами электрохимии.

Развитие взглядов И. А. Каблукова в наши дни помогает успешному проведению актуальных исследований по топливным элементам, промышленному электросинтезу и электрокатализу, электронной технике, физиологии и медицине.

С помощью топливных элементов можно непосредственно преобразовывать энергию горения в электрическую. В будущем топливный элемент заставит потесниться широко известные аккумуляторы (подобные тем, что имеются, например, в автомашинах). В обычных аккумуляторах электроды содержат определенный запас активных химических веществ и после их израсходования выходят из строя или требуют перезарядки. В топливный элемент топливо (водород, угарный газ, природный газ) и кислород подаются постепенно, и такая система работает сколько угодно долго. Топливо и кислород пространственно разделены, поэтому энергия реакции выделяется в виде электрической энергии. Топливный элемент бесшумен, экономичен и со временем может вытеснить бензиновый двигатель.

Уже сейчас электрохимия начинает оказывать существенную помощь медицине. В Советском Союзе создан электростимулятор сердца. Электрохимические импульсы этого прибора с определенной частотой подаются в область сердца и возбуждают его деятельность, нарушенную тяжелой болезнью. Если при остановке сердца не воспользоваться электростимулятором, то человек обречен на смерть. В основе действия этих стимуляторов лежит воздействие на электрохимические процессы, протекающие в нервных и мышечных клетках.

В самое последнее время на основе успехов в области электрохимии возникла новая отрасль науки — хемотроника, которая использует электрохимические явления в средствах автоматики, контроля и управления различных процессов.

УЧЕНЫЙ-ЭНЦИКЛОПЕДИСТ

Интересы Ивана Алексеевича Каблукова не ограничивались только изучением растворов.

Отличительной чертой творчества И. А. Каблукова было стремление искать практические пути использования результатов научных исследований. Так, в лаборатории Бутлерова в 1882 г. он разработал способ получения формальдегида, который был положен в основу промышленного получения этого важного продукта.

В начале нынешнего столетия на Земле возникла угроза «азотного голода». Хотя азота в виде свободного газа в воздухе очень много, долгое время было неизвестно, как заставить этот

7—1213

свободный азот вступить в реакцию и превратиться в соединения. Не хватало веществ, содержащих азот, который можно использовать в промышленности для различных нужд и выработки удобрений для сельского хозяйства. Стало ясно, что основного природного азотсодержащего вещества — селитры, вывозимой из чилийской пустыни Атакама, хватит ненадолго. В то же время потребность в азотной кислоте и ее производных все время возрастала. Из азотной кислоты получали взрывчатку для военных и мирных целей: для прокладки дорог, строительства рудников и т. д. Велика была нужда в азотных удобрениях. Одной из возможностей ликвидировать угрозу «азотного голода» было получение соединений непосредственно из воздуха. И. А. Каблуков в 1905 г. вошел в Межведомственную комиссию по получению азотной кислоты при переработке воздуха. Он поддержал работы А. И. Горбова и В. Ф. Миткевича, предложивших получать оксиды азота в вольтовой дуге. Однако до революции производство азотных удобрений по этому методу в России так и не было налажено. Много сил И. А. Каблуков отдал улучшению способов получения калийных удобрений и брома из морской воды.

И. А. Каблуков был страстным пчеловодом. Применяя химические методы исследования, И. А. Каблуков разработал простые и общедоступные способы, позволяющие отличить фальшивый мед от настоящего. Этими способами анализируют мед и сейчас.

С 1880 г., когда И. А. Каблуков стал членом Русского физико-химического общества, до самого последнего дня не прекращалась его общественная деятельность. Он возглавлял комиссии, отделения и секции широко известных научных обществ и союзов. Однако никогда бумаги не заслоняли от него людей и живого дела. Иван Алексеевич не терпел бюрократии, рутины и однообразия, обладал большим чувством юмора.

Однажды, подписывая множество бумаг, он, для того чтобы быстрее покончить с этим делом, стал сокращенно писать имя и фамилию: Ив. Каблуков. Потом еще короче: Ив. Каблук. Увидев последнюю бумажку, он так обрадовался, что решил подписаться полностью, написал: Каблук Иванов — и поставил точку.

ВЫДАЮЩИЙСЯ ПЕДАГОГ

Лучшие учебные заведения нашей страны гордятся тем, что в их стенах протекала научная и педагогическая деятельность И. А. Каблукова. Среди них Московский и Ленинградский университеты, Всесоюзная сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева, Московский институт инженеров транспорта.

На лекции И. А. Каблукова ходили студенты различных факультетов, даже тех, в программу которых эти лекции не входили. Аудитория всегда была переполнена. Иван Алексеевич считал лекции тем средством, которое наиболее сильно влияет на воспитание молодежи и возбуждает любовь к науке. Знание химии, физики и математики необходимо любому инженеру как основа для овладения специальностью.

Примером своей жизни И. А. Каблуков подтвердил, что настоящий ученый и патриот не может стоять в стороне от общего дела.

Заветы Ивана Алексеевича выполняются уже не одним поколением советских химиков. Идея о взаимном влиянии структуры растворов и сольватации ионов в них получила дальнейшее развитие в трудах научной школы физико-химиков. Возникло новое научное направление — физическая химия растворов. Изучается равновесие, ионный обмен и комплексообразование в растворах, исследуется связь структуры растворителя и межмолекулярного локального взаимодействия со свойствами раствора в целом. Создана теория растворимости, основанная на представлениях Д. И. Менделеева и И. А. Каблукова о растворении как о химическом взаимодействии растворяемого вещества со всеми компонентами раствора.

Работы советских ученых получили мировое признание. Широко известны труды академика Б. Н. Никольского о растворимости, ионном обмене и комплексообразовании в растворах, Н. А. Измайлова по электрохимии растворов электролитов в неводных средах, О. Я. Самойлова о взаимном влиянии структуры растворителя и сольватации ионов, К. П. Мищенко по проблемам термохимии и термодинамики растворов, а также многих других исследователей, развивающих традиции отечественной науки.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

А. А. Макареня, Ю. В. Рысев

ЖИЗНЬ И ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

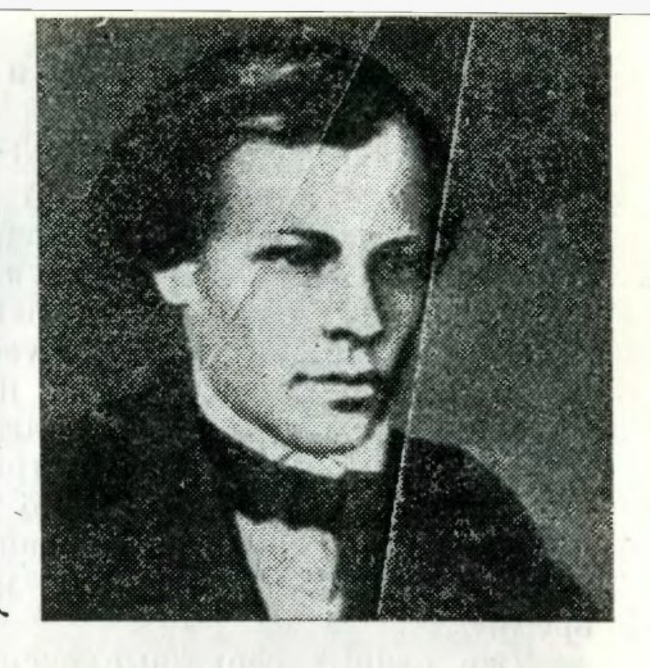
Дмитрий Иванович Менделеев родился 27 января 1834 г. в Тобольске. Его отец после окончания в Петербурге педагогического института преподавал словесность в гимназиях Пензы, Тамбова и Саратова. Переехав в Сибирь, он познакомился с дочерью некогда богатого купца Корнильева Марией Дмитриевной. Корнильевы играли важную роль в культурной жизни Сибири, основали типографию, издавали журнал. В их доме была одна из лучших библиотек того времени.

Когда Д. И. Менделеев был еще ребенком, отец его, Иван Павлович, ослеп и вынужден был выйти на пенсию. Оказавшись в трудном материальном положении и имея большую семью, Мария Дмитриевна переехала в деревню Аремзянка, где находился заброшенный стекольный заводик, принадлежавший ее брату В. Д. Корнильеву, переехавшему в Москву и служившему управляющим в имении князей Трубецких.

Тобольск был неофициальной столицей Сибирского края. Город в прошлом имел важное значение как торговый и культурный центр. Память о Ермаке, рассказы сосланных туда декабристов — участников восстания на Сенатской площади в Петербурге в 1825 г., рассказы учителя Тобольской гимназии П. П. Ершова, автора сказки «Конек-Горбунок», о встречах с А. С. Пушкиным — все это возбуждало воображение жителей города, захватывало своей необычностью, широтой, разнообразием событий. Неудивительно, что детские игры в семье Менделеевых были связаны с путешествиями, походами за Тобол, увлечением историческими описаниями...

В гимназии Д. И. Менделеев увлекся историей, географией, русской литературой, позже математикой и физикой. Дмитрий любил решать головоломки, задачи, а дома играл в «учителя», причем старшим братьям и сестрам нередко приходилось трудно, так как удовлетворить строгого экзаменатора могли только быстрота мышления, неизвестные ему факты или сказанные к месту афоризмы. В доме царила трудовая и доброжелательная обстановка, в чем главная роль принадлежала Марии Дмитриевне.

В 1847 г. отец умер, а в 1849 г. Дмитрий окончил гимназию, старшие братья и сестры уже нашли свое место в жизни, — ничто не задерживало больше Марию Дмитриевну в Тобольске; она задалась целью дать самому младшему сыну хорошее образование и отправилась с детьми Митей и Лизой, а также верным слугой Яковом в Москву к В. Д. Корнильеву.



Дмитрий Иванович Менделеев в студенческие годы.

Не найдя поддержки у брата, Мария Дмитриевна поехала в Петербург, здесь в университете работал друг ее мужа, профессор математики Чижов. Он получил разрешение Дмитрию Менделееву, как сыну учителя, поступить в Главный педагогический институт в неприемный год. Обучаясь в этом институте с 1850 по 1855 г., Дмитрий Иванович избрал химию своей специальностью. Будущий учитель гимназии слушал лекции выдающихся ученых своего времени: физику читал академик Э. Х. Ленц, математику — академик М. В. Остроградский, зоологию — академик Ф. Ф. Бранд. Особенно заинтересовался Д. И. Менделеев химией, которую читал А. А. Воскресенский, минералогией и ботаникой. Уже будучи студентом, Д. И. Менделеев собрал гербарий, участвовал в описании фауны Петербургской губернии, осуществил анализ минералов пироксена и ортита, привезенных С. С. Куторгой из минералогических экспедиций, провел первые химические эксперименты в лабораториях института и Академии наук, просмотрел большое число научных статей и монографий, готовя «пробные лекции» по педагогике, зоологии, химии и минералогии. Завершил Д. И. Менделеев свою учебу в институте подачей двух кандидатских диссертаций (так назывались тогда дипломные работы): одна была посвящена описанию грызунов Петербургской губернии, другая — изучению взаимосвязи кристаллических форм и соединений с их составом и некоторыми свойствами атомов, из которых построены эти соединения.

Д. И. Менделеев окончил институт с золотой медалью и получил звание старшего учителя. А между тем его жизнь в столице не была легкой: вскоре после переезда в Петербург умерла его мать, он сам много болел. Первый год после окончания института Д. И. Менделеев работал в гимназиях Симферополя и Одессы. Однако после защиты магистерской диссертации в начале осени 1856 г. он был переведен на службу в Петербургский университет, а в 1859 г. отправлен в заграничную командировку для «подготовки к профессорскому званию».

РОЛЬ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА В НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

В записке, посланной в 1860 г. в университет, 26-летний ученый писал: «Главный предмет моих занятий есть физическая химия. Еще Ньютон был убежден, что причина химических реакций лежит в простом молекулярном притяжении, обусловливающем сцепление и подобном явлениям механики.

Блеск чисто химических открытий сделал современную химию совершенно специальною наукою, оторвав ее от физики и механики, но, несомненно, должно настать время, когда химическое сродство будет рассматриваться как механическое явление, подобно тому, как настало уже для нас время считать свет и теплоту подобными же явлениями. Я выбрал своею специальностью те вопросы, решение которых может приблизить это время»[1].

Уже первые серьезные экспериментальные исследования в этой области привели Д. И. Менделеева к крупному открытию. Изучая явления капиллярности, он обнаружил, что при определенных условиях любая жидкость переходит в пар. Это общее свойство жидкостей получило название критической температуры (Д. И. Менделеев назвал ее температурой абсолютного кипения жидкостей). Об этой работе ученый впоследствии вспоминал так: «Отправленный за границу в 1859 г., я занимался в своей лаборатории в Гейдельберге почти исключительно капиллярностью, полагая в ней найти ключ к решению многих физико-химических задач. Отчасти разочаровавшись, затем я совершенно бросил этот трудный предмет, в котором, однако, думал самостоятельно»[2].

Изучение капиллярности (сил сцепления) различных жидкостей требовало чистых веществ, хорошо откалиброванных капилляров и точных приборов, которые Д. И. Менделеев приобретал у лучших мастеров и фабрикантов того времени.

Вскоре Д. И. Менделеев изучил сжатие, которое происходит при образовании растворов жидкостей, изменение плотности спирто-водных растворов с изменением концентрации. Последняя работа стала его докторской диссертацией.

В 60-х годах прошлого века Д. И. Менделеев читал лекции в институте по теоретической, органической, аналитической и технической химии. В эти курсы он внес физико-химическое содержание. «Органическая химия» стала первым оригинальным учебником, который был написан русским ученым в той области химии, предмет которой исследователи определили еще в первые десятилетия XIX в.

С созданием атомно-молекулярной теории учение о составе органических соединений получило логическое развитие. Многие

[1] Младенцев М. Н., Тищенко В. Е. Дмитрий Иванович Менделеев. Его жизнь и деятельность. М.—Л., 1938, т. I, с. 226.

[2] Архив Д. И. Менделеева, 1951, т. I, с. 46.

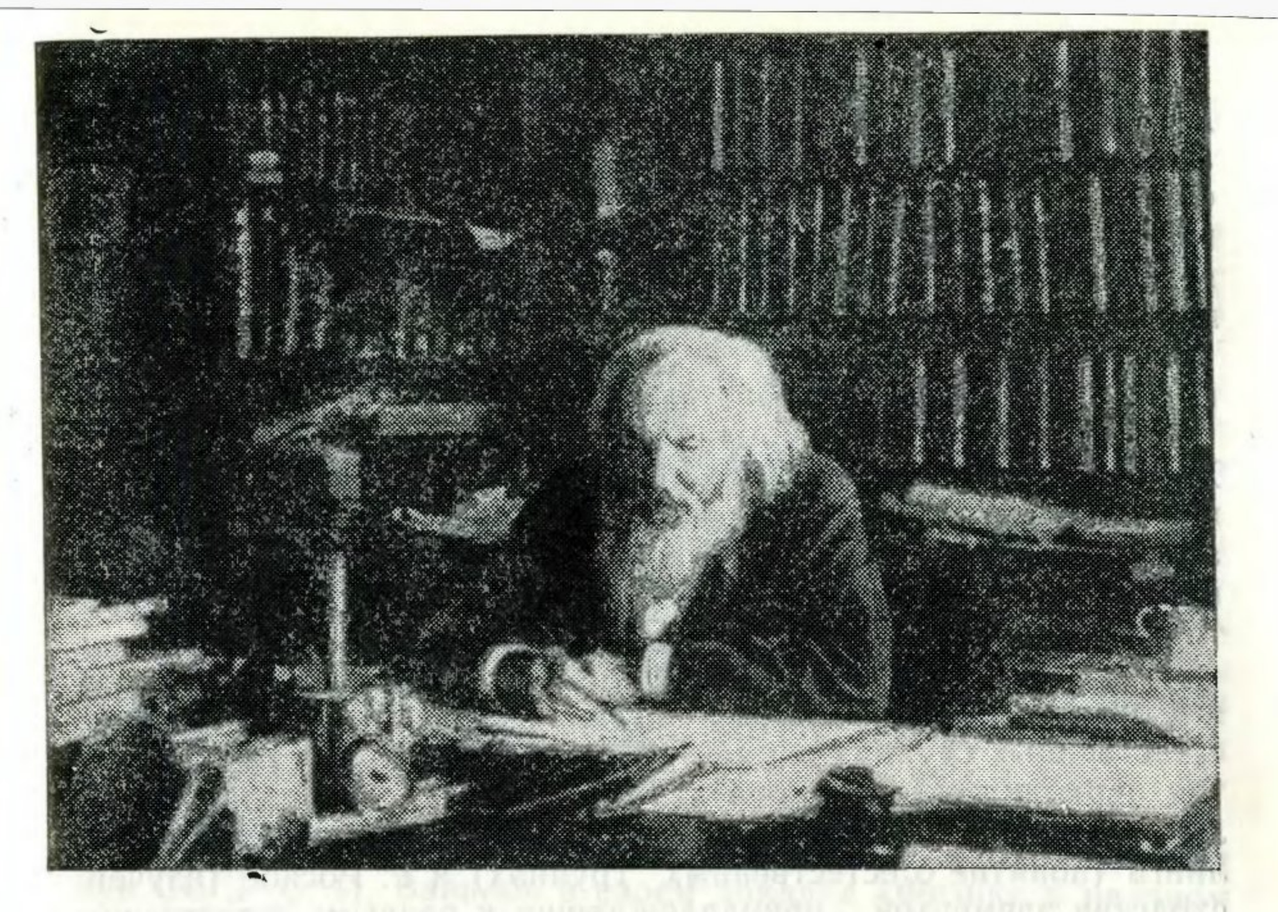


Рис. 39. Д. И. Менделеев за работой.

вопросы химической динамики также развивались на базе органической химии. Это объяснялось тем, что, во-первых, органические соединения не только в газообразном, но и в жидком и в твердом состоянии имели, как правило, молекулярное строение (куда более сложно было расшифровать строение солей, силикатов — минералов, металлов и сплавов); во-вторых, генетические связи между различными классами органических соединений удавалось установить с гораздо большей логической стройностью, чем при рассмотрении соединений других элементов.

Наконец, в органической химии началось изучение аддитивных[1] физико-химических свойств веществ (наиболее известные из них удельные объемы и теплоты реакции), которые позволяли создавать классификацию соединений и их реакций.

Еще в 1862 г. Д. И. Менделеев в курсе теоретической химии пытался наметить систематику элементов, опираясь на анализ известных в то время их соединений с кислородом, фтором и хлором. Впервые прочитав в 1867 — 1868 гг. курс лекций по неорганической химии, Д. И. Менделеев увидел необходимость в издании отечественного учебника химии. Во время работы над вторым выпуском «Основы химии» Д. И. Менделеев открыл закон химической периодичности.

[1] Аддитивными свойствами молекулы называют свойства, определяемые как сумма свойств отдельных частей молекулы.

В лекциях, читавшихся в Петербургском университете, Д. И. Менделеев уделил значительное внимание сопоставлению атомных масс, рассмотрению типов аналогий между элементами, сравнению форм и классов соединений элементов естественных групп. «Неопределенные соединения суть соединения по сходству (растворы, сплавы, изоморфные смеси образуются преимущественно сходными телами), а истинные химические соединения (например, соли. — *Авт.*) суть соединения по различию — соединения тел с далекими свойствами»[1].

Большую роль в открытии периодического закона сыграли Химический конгресс в Карлсруэ (1860) и особенно выступление итальянского химика Станислао Канниццаро об определении атомных масс элементов. Важное значение Д. И. Менделеев придавал также работам французского химика Ж. Б. Дюма, который выдвинул идею о двух типах сходства между элементами (элемент-аналогия по горизонтальным и вертикальным столбцам системы), а также рассмотрел изменения атомных масс в естественных группах элементов. Особое место в истории открытия периодического закона занимают также исследования английских ученых А. Франкланда (понятие о валентности), У. Одлинга (понятие о естественных группах) и Г. Роско (изучение сходства элементов, принадлежавших к разным естественным группам, например сходство фосфора и ванадия, серы и хрома).

Установление периодической зависимости между свойствами элементов и их атомными массами, предсказание свойств еще не открытых элементов на основе периодической системы стало научным подвигом Д. И. Менделеева. Он заложил основы учения о периодичности. Одно из его положений заключается в изучении взаимосвязи между свойствами соединений, их составом и строением. Важную роль в раскрытии этой взаимосвязи сыграли современные представления о строении атомов и молекул, о структуре кристаллов. Другая сторона учения связана с формой выражения периодического закона, рассмотрением взаимосвязи индивидуальных, специфических и общих свойств элементов[2].

Д. И. Менделеев применял новую систему понятий (место элемента в системе, зависимость свойств от массы) к рассмотрению «пределов протекания», скорости химических реакций, к изучению растворимости веществ в воде, к свойству газов. Ученый понимал, что физическое «состояние» частиц (молекул) изменяется в зависимости от агрегатного состояния. Особое значение он придавал изучению газообразных веществ, так как видел в этом большой теоретический (изучение строения материи) и практический (воздухоплавание, метеорология) смысл. Об этих

[1] Менделеев Д. И. Избранные лекции по химии. М., 1968, с. 59.

[2] См.: Кедров Б. М. Микроанатомия великого открытия. М., 1970; Макареня А. А. Д. И. Менделеев и физико-химические науки. М., 1982.

работах он впоследствии вспоминал: «Всего четыре предмета составили мое имя: периодический закон, упругость газов, понимание растворов как ассоциаций и «Основы химии».

Значение учебника «Основы химии» для развития химии и решения важнейших философских проблем естествознания трудно переоценить. Это восемь изданий в России, несколько изданий на английском, французском и немецком языках, обширная переписка со многими выдающимися учеными по отдельным вопросам, поднятым на страницах учебника, положительные рецензии и отзывы коллег — вот итог более чем 35-летней работы над этим фундаментальным трудом по общей химии.

Ученый всегда придавал значение точности измерения. Он сконструировал немало приборов и приспособлений, позволяющих производить определение различных физико-химических величин: массы, плотности, поверхностного натяжения, длины, времени и т. п. Неудивительно, что Д. И. Менделеев в течение почти 15 лет своей жизни (1892—1907) возглавлял метрологическое учреждение России, «Главную палату мер и весов», которую сам и создал.

Выдающийся советский физик, бывший президент Академии наук СССР С. И. Вавилов в своем докладе «Физика в научном творчестве Д. И. Менделеева» подчеркивал: «Являясь по образованию своему фактически химиком и работая на химическом материале, Менделеев всегда подходил к предмету с широкой физической точки зрения, рассматривая химические процессы и состояния как еще не решенную задачу физики. В области химии Менделеев был физиком и, наоборот, в физике интересовался особо (можно, пожалуй, даже сказать исключительно) химической проблемой»[1].

Это можно подтвердить многими примерами. Наиболее яркий из них — отношение Д. И. Менделеева к открытию явления радиоактивности.

...Эстафету увлечения проблемами физической химии Д. И. Менделеев принял от первого русского химика М. В. Ломоносова. Затем эту эстафету подхватили Д. П. Коновалов, Н. С. Курнаков, И. А. Каблуков, В. А. Кистяковский, Л. В. Писаржевский и другие русские физико-химики конца XIX — начала XX в. Их ученики академики А. А. Байков, И. В. Гребенщиков, Н. Н. Семенов, А. Е. Фаворский, А. Е. Ферсман, В. Г. Хлопин, А. Н. Теренин сумели продолжить это научное направление и применить его для решения грандиозных задач индустриализации страны и химизации народного хозяйства. Разработка физико-химических основ металлургии, получения алюминия, оптического стекла, каучука, изучение цепных реакций, получение радиоактивных элементов, поиски полезных ископаемых стали возможны благодаря теоретическим трудам Д. И. Менделеева,

[1] Труды Юбилейного Менделеевского съезда. М. — Л., 1937, т. II, с. 4.

«ТРИ СЛУЖБЫ РОДИНЕ»

Связь теории с практикой, экономическое обоснование и предвидение будущего развития страны — вот основные положения, которыми руководствовался ученый в своих действиях.

Еще в 60-е годы, работая в Технологическом институте, Д. И. Менделеев увлекся вопросами нефтехимии и агрохимии. Позже его привлекли многочисленные задачи индустриализации страны, овладения просторами Северного Ледовитого океана, освоение воздушного океана, создание искусственной пищи и синтетических материалов, бездымного пороха (пироксилина) и вопросы охраны окружающей среды.

Академик А. Н. Бах писал в своих воспоминаниях: «Менделеев отдавал много времени и труда развитию химической промышленности в нашей стране. На Бондюжских заводах на Каме я видел хорошую химическую лабораторию, которую создал Менделеев и в которой он охотно работал. Но занятия промышленной химией нисколько не препятствовали успеху его теоретических исследований, что довольно основательно опровергает мнение некоторых ученых о том, что теоретические научные работы несовместимы с прикладными. Нет чистой науки и прикладных наук, а есть наука и ее приложения. Теория, не связанная с практикой, лишена социального содержания и работает впустую, а практика без теории вырождается в знахарство».

Перспективный научный подход Д. И. Менделеев применял к решению проблем развития в нашей стране промышленности и сельского хозяйства. Здесь он выступал не только как гениальный естествоиспытатель, но и как прогрессивный общественный деятель. «Старался, пока могу — буду стараться дать плодотворное промышленное реальное дело своей стране, в уверенности, что политика, устройство, образование и даже оборона страны ныне без развития промышленности не мыслимы... Наука и промышленность — вот мои мечты»[1]. Это свидетельствует о том, что и общественный прогресс он представлял связанным с интенсивным развитием промышленности, основанной на использовании и внедрении достижений науки.

В то же время одной из целей индустриального развития Д. И. Менделеев считал обеспечение машинами и удобрениями сельского хозяйства, строительство в сельских районах небольших предприятий, которые позволяли бы обеспечить занятость населения этих районов в свободное от полевых работ время.

Важное значение придавал ученый высоким темпам развития промышленности. Он писал: «Ограниченный рост промышленности совершенно не пригоден нашему краю и не приличен нашему народу, привыкшему шагать, так уже шагать... идя по-

[1] Архив Д. И. Менделеева. Л., 1951, т. I, с. 36.

маленьку, мы никогда не догоним соседей, а надо не только догнать, но и перегнать»[1].

В своих многочисленных книгах, статьях, выступлениях и докладных записках правительству он детально разбирал состояние дел в самых различных областях промышленности; химической, металлургической, нефтяной, каменноугольной, в торговле и на транспорте. Когда в конце XIX в. некоторые специалисты считали, что запасы сырья и топлива на Урале недостаточны для перспективного развития этого края, Д. И. Менделеев в книге «Уральская железная промышленность» обосновал противоположную точку зрения. Посетив в 1899 г. многочисленные металлургические предприятия на Урале, он писал: «Вера в будущее России, всегда жившая во мне, прибыла и окрепла от близкого знакомства с Уралом»[2]. Легко понять, как прозорлив был Д. И. Менделеев, если вспомнить, что, благодаря усиленному развитию промышленности в годы первых пятилеток, в соответствии с заветами ученого, Урал во время Великой Отечественной войны 1941—1945 гг. стал основной базой тяжелой индустрии, наиболее производительным тылом нашей страны.

Большое внимание Д. И. Менделеев уделял выявлению и разработке топливных ресурсов нашей Родины. Впервые в мире им была высказана мысль о возможности подземной газификации топлива, которая весьма актуальна для стран, не имеющих больших запасов природного газа. Совершив в 1888 г. продолжительную поездку по Донбассу, Д. И. Менделеев пришел к выводу, что каменноугольные запасы, как и другие ископаемые, должны быть не частной, а общегосударственной собственностью.

Изучая нефтяные месторождения в районе Баку, ученый заявил о недопустимости использовать нефть только как топливо: «Топить можно и ассигнациями»[3], — писал он в одной из своих экономических статей.

Тщательно исследовав состав и свойства нефти, Д. И. Менделеев разработал новые способы переработки ее, сконструировал специальные аппараты для непрерывной перегонки нефти. Он же высказал мысль о целесообразности постройки нефтепроводов, специальных нефтеналивных судов и цистерн, а также идею об организации нефтеперерабатывающих заводов в верхнем и среднем течении Волги, на одном из которых, под Ярославлем, он сам работал в 1881 г.

Много интересных мыслей высказал Д. И. Менделеев о перспективах развития химической промышленности, о химизации народного хозяйства. Он писал: «Центр понимания всей

[1] Менделеев Д. И. Соч. М. — Л., 1950, т. 19, с. 112.
[2] Менделеев Д. И. Уральская железная промышленность. Спб., 1900, ч. 3, с. 139.
[3] Менделеев Д. И. Соч. М. — Л., 1949, т. 10, с. 463.

современной промышленности должно искать в сознательном пользовании химическими превращениями вещества»[1]. Указывая на связь между индустриализацией страны и дальнейшим ростом химической промышленности, ученый исходил из того, что химия позволяет обеспечить комплексную переработку сырья, использовать отходы, создавать новые продукты и материалы.

Как ученый и гражданин Д. И. Менделеев понимал, что в подъеме культурной жизни народа решающую роль призвано сыграть образование. Педагогическая деятельность Д. И. Менделеева не ограничивается преподаванием химических дисциплин в университете (1857—1890), Технологическом институте (1864—1872) и других учебных заведениях. Он принимал активное участие в обсуждении вопросов среднего, технического и высшего образования, а также таких проблем, как подготовка учительских кадров (проект училища наставников).

В 1890 г. Д. И. Менделеев с пониманием отнесся к требованиям революционно настроенных студентов и передал их петицию министру народного просвещения, после чего вынужден был оставить университет, кафедру и лабораторию, которыми руководил более двадцати лет.

Всю свою жизнь ученый был связан со многими представителями передовой русской интеллигенции. На квартире у Дмитрия Ивановича регулярно устраивались «менделеевские среды», среди посетителей которых особенно часто были его друзья, ученые и художники. Он помогал и художникам-передвижникам в устройстве выставок, участвовал в обсуждении картин, а под впечатлением от картины А. И. Куинджи «Ночь на Днепре» написал искусствоведческую статью, в которой сопоставил становление живописи и естествознания. Д. И. Менделеев хорошо знал историю изобразительного искусства. В его библиотеке сохранились ценные коллекции репродукций произведений искусств, оригиналы которых находятся в крупнейших музеях мира.

В 90-х годах XIX в. Д. И. Менделеев был избран членом совета Академии художеств в Петербурге. Интерес ученого к искусству был далеко не праздным; ему так же, как и художникам-передвижникам, были близки демократические идеалы, стремление служить родному народу. Он был знаком лично с Н. А. Добролюбовым и Н. Г. Чернышевским.

Общественная деятельность Д. И. Менделеева ярко иллюстрируется его участием в деятельности научно-технических обществ: Вольного экономического (по его инициативе в 1866 г. были организованы опытные поля), Русского технического (где он был создателем нового, фотографического отдела и работал в комиссиях по воздухоплаванию), Русского химического (одним

[1] Менделеев Д. И. Соч. М.— Л., 1949, т. 12, с. 264.

из создателей которого он был) и Русского физического общества. Д. И. Менделеев считал, что деятельность обществ как нельзя лучше отвечает демократизации науки и ее активному служению народу.

Он нес народу знания и культуру не только как профессор и преподаватель, но и как редактор нескольких энциклопедий (Энциклопедия Брокгауза и Ефрона, Техническая энциклопедия, Библиотека промышленных знаний), а также один из организаторов высшего женского образования в России (был в числе первых лекторов на Высших женских курсах).

Д. И. Менделеев — активный участник научных съездов и промышленных выставок, начиная с Химического конгресса в Карлсруэ (1860) и Всемирной выставки в Париже (1867). Он участвовал в работе Метеорологического конгресса в Италии (1879) и совещаний по вопросам метрологии (Париж и Лондон). Неоднократно ученый выступал и с научными докладами. Особенно почетным было приглашение на Фарадеевское чтение (Лондон, 1889). Почти все академии мира избрали Д. И. Менделеева своим членом, он был также почетным доктором, членом многих университетов и членом научных обществ Европы и Америки. Ему были вручены медали Дэви, Фарадея, Коплея (эта высокая награда сравнима с Нобелевской премией, введенной позже).

Б. М. Кедров

ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВЫМ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Как известно, созданная Д. И. Менделеевым периодическая система элементов представляет собой воплощение и конкретное выражение открытого им периодического закона. Открытие закона и построение системы — это две стороны одного и того же единого познавательного процесса. То и другое протекало у Д. И. Менделеева одновременно, в прямой зависимости одно от другого: чем совершеннее становилась выработанная система элементов, тем яснее выявлялся лежащий в ее основе закон, а чем глубже и четче Д. И. Менделеев раскрывал этот закон, тем последовательнее проводил он его в своей системе и тем более законченной и совершенной становилась сама периодическая система элементов. Поэтому одинаково неверно было бы утверждать, что Д. И. Менделеев сначала открыл закон, а потом на его основе построил систему элементов, или что он создал систему элементов, а потом вывел из нее лежавший уже фактически в ее основе закон.

Общей исходной идеей построения периодической системы элементов служило у Д. И. Менделеева стремление дать наиболее полное, всестороннее и глубокое выражение открытого им закона. Такая именно идея красной нитью проходит через всю

долголетнюю работу Д. И. Менделеева над периодической системой. Эта общая исходная идея нашла конкретное выражение в ряде принципов, которыми ученый руководствовался при построении и последующем усовершенствовании своей системы элементов.

Место элемента в системе. Одним из наиболее важных положений (или принципов), на которые опирается периодическая система элементов, служит представление о месте отдельного элемента в этой системе. Место элемента в системе выражает совокупность всех коренных свойств данного элемента, взятого не как нечто отдельное, обособленное, а в его закономерной связи со всеми остальными элементами. Поэтому место элемента выражает совокупность коренных свойств, или, что то же самое, совокупность связей и отношений данного элемента со всеми остальными, расположенными согласно периодическому закону. Таким образом, место элемента в системе отнюдь не носит характера геометрического или графического признака. Это понятие у Д. И. Менделеева непосредственно связано с самой системой элементов.

Система элементов может иметь самые различные геометрические, графические выражения (табличное — клеточное или неклеточное; диаграммное; в виде различных кривых и ломаных линий; радиальное; объемно-пространственное и т. д.), в таком случае место элемента в системе выражается соответственно как клетка (или ее часть), как определенный участок (место) в столбце или строчке, как точка на линии и т. д. Но система элементов может быть выражена также и аналитически, алгебраически, в виде определенного математического уравнения. В таком случае место элемента в системе будет изображаться уже не в виде определенного геометрического образа, а математически, как совокупность дискретных значений определенных переменных, однозначно определяющих реальное место данного элемента в периодической системе. Распространенная ошибка в понимании взглядов Д. И. Менделеева на периодическую систему элементов и их значения для современности состоит в отождествлении общего понятия места элемента в системе с частным его выражением в виде клетки таблицы элементов, т. е. с одним из возможных пространственных его образов.

Д. И. Менделеев исходил из однозначной связи между данным элементом и соответствующим ему местом в системе: каждому элементу отвечает одно и только одно строго определенное место в системе и на каждое место в системе приходится один и только один строго определенный элемент. Тем самым у Д. И. Менделеева место в системе становилось определяющим признаком данного элемента.

Всеобщность периодической системы. Другим существенным принципом построения периодической системы было у Д. И. Менделеева признание ее всеобщности, ее всеобъемлющего характера, т. е. охвата ею всех без исключения химических элементов. Все элементы входят в периодическую систему, занимая в ней определенные места: нет и не может существовать химических элементов, которые не охватывались бы периодической системой и которые, следовательно, не подчинялись бы периодическому закону. Этот вывод прямо вытекал из признания, что периодический закон есть истинный (т. е. объективный) закон природы, а потому, подобно всем законам природы, он является всеобщим.

Отсюда вытекали две большие задачи: во-первых, определить место в периодической системе для каждого уже известного элемента, исходя из совокупности его свойств, и, во-вторых, выяснить наличие свободных мест в системе и на их основании определить предположительно совокупность свойств по возможности для всех еще не открытых элементов. Первую задачу Д. И. Менделеев решал главным образом с февраля 1869 г. до ноября 1870 г. и позднее в связи с размещением редкоземельных элементов, а также аргона и его аналогов. Вторую задачу Д. И. Менделеев решал главным образом с ноября 1870 до августа 1871 г. Он вернулся к ней и позднее в связи с определением свойств предполагавшихся элементов, которые должны были, по его мысли, занять в системе два места перед водородом. Признание всеобщности периодического закона и основанной на нем системы явилось непосредственно исходным пунктом научного подвига, который совершил Д. И. Менделеев, предсказывая свойства еще не открытых элементов...

Три направления в короткой таблице. Одним из принципов разработки периодической системы элементов служило у Д. И. Менделеева то обстоятельство, что всякая таблица имеет два основных направления: вертикальное (столбцы) и горизонтальное (строки). В своей таблице... Д. И. Менделеев располагал по вертикали элементы с близкими свойствами, но далекими по значению атомными массами (группы и подгруппы), а по горизонтали — элементы с различными свойствами, но близкими по величине атомными массами (периоды и ряды). Для VIII группы, а также редкоземельных элементов обе характеристики как бы совмещались: близость свойств сочеталась с близостью значений атомных масс (семейства). В итоге складывались классификационные понятия «группа», «подгруппа», «период», «ряд» и «семейство».

Исследование характера изменения свойств элементов по горизонтали привело Д. И. Менделеева к открытию двоякого характера скачков при последовательном переходе от одного элемента к другому, смежному с ним по периодической системе. При одном и том же незначительном изменении атомной массы на 2—3 атомные единицы (в среднем) происходит либо довольно резкое изменение химических и прочих свойств у элементов

(например, при переходе от Na к Mg, от Mg к Al, от Al к Si и т. д.), либо довольно постепенное изменение этих свойств (например, при переходе от Fe к Co, от Co к Ni, а также от Mn к Fe и от Ni к Cu и т. д.). Другими словами, резкие скачки наблюдаются по концам периодов и особенно при переходе от одного периода к другому, а внутри периодов (в середине больших периодов) совершаются скачки в форме более постепенного перехода от одного качества элементов (металлов) к другому (неметаллам). В еще большей степени постепенность такого перехода обнаруживается у редкоземельных элементов.

Наличие двух основных направлений в короткой таблице позволило Д. И. Менделееву ввести «координатное» обозначение места элемента в системе, причем номер групп служил абсциссой, а номер ряда — ординатой (в соответствии с декартовой системой координат). Нередко Д. И. Менделеев вместо места элементов в системе указывает только его координаты, а иногда даже самый элемент характеризует одними его координатами. Например, цинк обозначается как элемент II—5. Эти две цифры сразу указывают на множество свойств данного элемента: его валентность, способность давать металлоорганические соединения и др. Координаты места в системе могут служить указанием на определяющие признаки элемента как в качественном, так и в количественном отношении.

Кроме двух рассмотренных основных направлений, Д. И. Менделеев исследовал еще третье, дополнительное — диагональное, определяя в этом направлении разности атомных масс и близость химических свойств у элементов, расположенных в таблице по диагонали, например у Be и Al, у Li и Mg и т. д.

Таковы были те принципы, на которых Д. И. Менделеев строил свою периодическую систему элементов.

(Периодический закон Д. И. Менделеева и мировая наука. — В кн.: *Менделеев Д. И.* Периодический закон. М., 1958.)

Д. И. Менделеев

СООТНОШЕНИЕ СВОЙСТВ С АТОМНЫМ ВЕСОМ ЭЛЕМЕНТОВ

...Первая проба, сделанная в этом отношении, была следующая: я отобрал тела с наименьшим атомным весом и расположил их по порядку величины их атомного веса. При этом оказалось, что существует как бы период свойств простых тел и даже по атомности элементы следуют друг за другом в порядке арифметической последовательности величины их пая:

Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19
Na = 23	Mg = 24	Al = 27,4	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5
K = 39	Ca = 40	—	Ti = 50	V = 51	—	—

В разряде элементов, имеющих пай более 100, встречаем совершенно аналогический непрерывный ряд:

Ag = 108; Cd = 112; Ur = 116; Sn = 118; Sb = 122; Te = 128; I = 127

Оказывается, что Li, Na, K, Ag так же относятся друг к другу, как C, Si, Ti, Sn или N, P, V, Sb и т. д. Родилось тотчас предположение: не выражаются ли свойства элементов в их атомном весе, нельзя ли на нем основать систему? Далее приведен опыт такой системы.

В предлагаемой системе основою для определения места элемента служит атомный вес, ему свойственный. Сопоставление известных поныне групп простых тел по весу их атома приводит к тому заключению, что способ распределения элементов по атомному их весу не противоречит естественному сходству, существующему между элементами, а, напротив того, прямо на них указывает. Для этого достаточно сопоставить следующие шесть групп:

	Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137
Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133
P = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127
O = 16	S = 16	Se = 79,4	Te = 128
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122
C = 12	Si = 28	—	Sn = 118

Эти шесть групп ясно показывают, что между естественными свойствами элементов и величиною их атомного веса существует некоторое точное отношение. Не должно, однако, думать, что такое отношение составляет подобие гомологии по той простой причине, что для элементов, паи которых с точностью определены, не существует настоящей гомологической разности. Хотя паи натрия и калия, фтора и хлора, кислорода и серы, углерода и кремния различаются на 16, но паи азота и фосфора отличаются на 17, а что гораздо важнее — разность между кальцием и стронцием, калием и рубидием, хлором и бромом и т. д. неодинакова, и изменение ее, во-первых, представляет некоторую правильность, и, во-вторых, гораздо больше той разности, какую можно приписать неточности определений. В вышеуказанных сопоставлениях бросается в глаза строгая последовательность в изменении атомных весов в горизонтальных рядах и вертикальных столбцах. Только пай теллура оказывается выходящим из ряда, но легко может быть, что он определен неточно, и если мы примем вместо 128 для него атомный вес 126—124, то система будет совершенно точною.

Притом группа фтора представляет элементы, соединяющиеся преимущественно с одним паем водорода, группа кислоро-

да — с двумя, азота — с тремя или углерода с четырьмя паями водорода и хлора, так что и в этом отношении естественность распределения групп в определенном порядке не нарушается числами, выражающими их атомный вес, а, напротив того, как бы предугадывается. В первом же сопоставлении мы имеем семь столбцов (может быть, наиболее естественных), из которых литий и фтор одноатомны и представляют наибольшее удаление по электрохимическому порядку, бериллий и кислород, следующие за ним, двухатомны, за ними следуют бор и азот — трехатомные, а в середине помещается четырехатомный углерод. Глядя на удаление Na и Cl, Ag и I и т. п., видим, что числовое сличение элементов отвечает до некоторой степени и атомности, и понятиям о сродстве.

(Из сообщения, сделанного от имени Д. И. Менделеева Н. А. Меншуткиным Русскому химическому обществу 6 марта 1869 г.)

Д. И. Менделеев

ЕСТЕСТВЕННАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ЕЕ К УКАЗАНИЮ СВОЙСТВ НЕОТКРЫТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

...Разница в величине атомных весов соседних элементов представляет последовательную изменяемость, в которой можно проследить периодичность; это дает возможность теоретически исправить атомные веса тех элементов, которые определены с малою точностью в настоящее время. Эти и некоторые другие выводы, основанные на предлагаемой здесь системе элементов, составят предмет других моих сообщений, а теперь я желаю, для дальнейшего уяснения дела, высказать некоторые заключения относительно свойств, как химических, так и физических, тех элементов, которых недостает еще в системе и которые еще не открыты, но которых открытие весьма вероятно. Я думаю, что мы не имели до сих пор никакой возможности предвидеть отсутствие тех или других элементов потому именно, что не имели никакой строгой для них системы, а тем более не имели поводов предсказывать свойства таких элементов. Составлявшиеся системы ограничивались одним приведением в некоторый порядок известных или открытых элементов. С указанием периодической и атомологической зависимости между весом атома и свойствами всех элементов оказывается возможным не только указать на отсутствие некоторых из них, но даже определить и с большею уверенностью и положительностью свойства этих, еще ныне неизвестных, элементов; можно указать их атомный вес, плотность в свободном состоянии или в форме соединения, кислотность или основность степеней окисления, способность к раскислению и образованию двойных солей, обозначить при этом свойства металлоорганических и хлористых соединений данного элемента, даже есть возможность описать и свойства некоторых соединений этих неизвестных элементов с гораздо большими подробностями. Решаюсь сделать это ради того, чтобы хотя со временем, когда будет открыто одно из этих предсказываемых мною тел, иметь возможность окончательно увериться самому и уверить других химиков в справедливости тех предположений, которые лежат в основании предлагаемой мною системы. Лично для меня эти предположения окончательно подкрепились с тех пор, как для индия оправдались те предположения, которые основаны были на периодической законности, лежащей в основании всего этого исследования.

В ряду наиболее обыкновенных элементов яснее всего поражает недостаток большого числа аналогов бора и алюминия, т. е. элементов, относящихся к III группе, а именно, несомненно, что недостает элемента из этой группы, следующего тотчас за алюминием и долженствующего находиться в четном, а именно во втором ряду вслед за калием и кальцием. Так как атомный вес этих последних близок к 40 и так как затем в этом ряду следует элемент из IV группы, титан — Ti=50, то атомный вес этого недостающего элемента должен быть близок к 44. Так как этот элемент принадлежит к четному ряду, то он должен представлять более основные свойства, чем низшие элементы III группы, т. е. чем бор и алюминий, т. е. его окись R_2O_3 должна быть основанием более энергическим, чему доказательством служит уже и то, что и окись титана TiO_2 обладает свойствами весьма слабой кислоты и даже представляет уже многие признаки ясных оснований. Но основные свойства окиси этого металла должны быть еще слабее, подобно тому, как слабы основные свойства окиси титана; сравнительно же с глиноземом эта окись должна представлять более резкий основной характер, а поэтому, вероятно, она не будет образовывать прочного, водою не разлагаемого, соединения со щелочами, а с кислотами будет образовывать постоянные соли; во всяком случае, аммиак ее растворять, конечно, не будет, но, может быть, гидрат и будет растворим слабо в едком кали, хотя это последнее и представляется еще сомнительным потому именно, что этот элемент относится к четному ряду и к группе элементов, окиси которых содержат небольшое количество кислорода. Элемент этот предлагают предварительно назвать экабором, производя это название от того, что он следует за бором, как первый элемент четных групп, слог «эка» производится от санскритского слова, обозначающего один Eb=45. Экабор в отдельности должен представлять металл, имеющий объем атома[1] около 15, потому что в ряду элементов второго ряда, как и во всех четных рядах объем атома быстро

---

[1] Объемом атома Д. И. Менделеев считает объем, который можно найти делением атомной массы элемента на его плотность. *(Сост.)*

уменьшается при переходе от первых групп к следующим. Действительно, объем калия близок к 50, кальция — к 25, а объем титана и ванадия — к 9, хрома, молибдена и железа — к 7; при этом удельный вес этого металла должен быть близок к 3,0, так как вес его атома = 45.

Этот металл будет не летуч, потому что и все металлы в четных рядах во всех группах (кроме I) не летучи; следовательно, он едва ли может быть открыт обычным путем спектрального анализа. Воду, во всяком случае, он не будет разлагать при обыкновенной температуре, а при некотором повышении температуры разложит, подобно тому как это производят и многие в этом краю помещенные металлы, образуя основной окисел. Он будет, конечно, растворяться в кислотах. Хлористое соединение его $EbCl_3$ (может быть Eb_2Cl_3) должно представлять вещество летучее, но солеобразное, так как отвечает основному окислу. Вода будет на него действовать подобно тому, как она действует и на хлористые соединения кальция и магния, т. е. хлористый экабор образует тело гигроскопическое и с водою, могущее выделять хлороводород, но не обладающее хлорангидридным характером. Так как объем хлористого кальция 49, а хлористого титана 109, то объем хлористого экабора должен быть близок к 78, а потому удельный вес его, вероятно, будет близок к 2,0. Окись экабора Eb_2O_3 должна быть веществом нелетучим, вероятно, и неплавким, в воде нерастворимым, потому что даже и окись кальция в воде весьма малорастворима, а в кислотах, однако, растворима. Удельный объем ее должен быть близок к 39, потому что в этом ряду: окись калия имеет объем 35, объем $CaO = 18$, $TiO_2 = 20$, $CrO_3 = 36$, т. е. при содержании одного атома кислорода объемы сперва быстро уменьшаются, а потом слабо возрастают, а именно следующим образом: для калия — 35, для кальция — 18, для титана — 10, для хрома — 12, а потому объем для окиси экабора должен быть близок к 13, следовательно, формула Eb_2O_3 должна отвечать объему около 39, а потому окись экабора будет представлять в безводном состоянии удельный вес, близкий к 3,5.

Металлоорганических соединений экабор, конечно, не образует точно так, как ни один из элементов четных рядов. Судя по известным ныне данным, для элементов, сопровождающих церий, ни один из них не подходит к тому месту, которое принадлежит экабору, так что этот металл, наверное, не из числа спутников церия, известных ныне. Этого нельзя сказать об остальных элементах III группы четных рядов, потому что их эквиваленты подходят отчасти к тем, какими должны обладать следующие неизвестные члены этой группы. В этой группе недостает из третьего ряда элемента, следующего за цинком, а потому долженствующего обладать атомным весом, близким к 68.

Этот элемент мы назовем экаалюминием $El = 68$, потому что он следует тотчас за алюминием в третьей группе. В отличие от экабора он должен обладать способностью давать металлоорганическое соединение и, занимая положение, среднее между алюминием и индием, он должен иметь свойства, близкие к этим двум элементам; квасцы, конечно, он образует. Его водная окись будет растворяться в едком кали, соли его будут постояннее, чем соли алюминия; так и хлористый экаалюминий должен обладать большим постоянством, чем сам $AlCl_3$. Объем его атома, судя по соображениям того же рода, какие приложены при определении свойства экабора, должен быть близок к 11,5, т. е. удельный вес его в металлическом состоянии будет близок к 6,0. Свойства этого металла во всех отношениях должны представлять переход от свойств алюминия к свойствам индия, и очень вероятно, что этот металл будет обладать большей летучестью, чем алюминий, а потому можно надеяться, что он будет открыт спектральным исследованием, подобно тому, как открыты следующие за ним индий и талий, хотя он будет, конечно, менее летуч, чем оба эти элемента, а потому и нельзя ждать для него столь резких спектральных явлений, какие привели к открытию этих последних.

Но мне кажется наиболее интересным, из несомненно недостающих металлов будет тот, который принадлежит к IV группе аналогов углерода, именно к третьему ряду. Это будет металл, следующий тотчас за кремнием, и потому назовем его экасилицием. Экасилиций должен обладать атомным весом около $Es = 72$, потому что за ним следует в этом ряду мышьяк. По свойствам своим экасилиций должен обладать качествами, средними между кремнием и оловом, точно так, как и экаалюминий должен обладать свойствами, средними между алюминием и индием. Экасилиций (довольно легко восстанавливаемый из EsO_2 и K_2EsF_6) должен иметь объем около 13, потому что объем кремния 11, а объем олова 16. Того же самого результата достигаем, если пойдем в ряду третьем и перейдем от цинка, объем которого равен 9, к экаалюминию, экакремнию и мышьяку, объем которого 14, а потом перейдем к $Se = 18$ и $Br = 27$. В этом ряду, как и в следующих нечетных рядах, объем последовательно увеличивается, начиная с меди до брома, следовательно, свободный экасилиций должен иметь удельный вес около = 5,5. Остальные его свойства будут настолько напоминать свойства кремния и мышьяка, насколько свойства самого мышьяка напоминают свойства фосфора и селена, т. е. это будет, во всяком случае, плавкий металл, разлагающий водяные пары, не действующий почти на кислоты, т. е. не выделяющий из них водорода и образующий очень малопостоянные соли. Щелочи, конечно, будут оказывать на него действие, подобное тому, которое оказывают они на цинк и мышьяк. Окись экасилиция EsO_2 должна обладать удельным объемом, близким к 22, потому что этот объем свойствен и окиси кремния, и окиси олова и потому, что такой же объем получается, исходя из свойств других окисей элементов,

относящихся к третьему ряду, а потому удельный вес окиси этого металла должен быть близок к 4,7. Что касается до основных свойств этой окиси EsO_2, то они должны быть весьма малы: в кремнеземе их почти не существует, а в окиси олова они также слабо развиты, а потому ближе всего в этой окиси должно ожидать свойств титановой кислоты...

Мне кажется наиболее вероятным найти экасилиций в соединениях титана и циркония, хотя обработка минералов, содержащих эти элементы, представляет по нерезкости окисленных форм титана и циркония много важных практических затруднений...

Приведенные выше указания на свойства ожидаемых элементов, конечно, никому не покажутся лишенными твердых оснований, и было бы немаловажным приобретением для теоретической стороны предмета, если бы хотя один из ожидаемых элементов был с положительностью открыт и свойства его оказались бы такими, какими можно представить их себе при сравнениях, основанных на естественной системе, в которую должно расположить элементы по величине их атомного веса.

Приложение начала периодичности к отысканию неоткрытых элементов и к определению их свойств, по моему мнению, составляет наиболее резкую форму для суждения о практической применимости к научной разработке химических данных тех выводов, которые основаны на естественной системе элементов и на совокупности сведений, которые мы имеем об известных уже элементах. Не увлекаясь представляющимися с первого раза достоинствами подобной системы, должно будет, однако, признать окончательно ее справедливость по крайней мере тогда, когда выведенные на основании ее свойства неизвестных еще элементов оправдаются действительным их открытием, потому что нужно же сознаться, что до сих пор химия не обладала средством предугадывать существование новых простых тел, и если их открывали, то только путем непосредственного наблюдения. Думаю, что применение предложенной системы элементов к сличению как их самих, так и соединений, образуемых ими, представляет уже в настоящее время такие выгоды, каких не давала ни одна из точек зрения, до сих пор применяемых в химии. Но для окончательной убедительности в справедливости заключений, основанных на применении этой системы, необходимы еще и некоторые новые подкрепления, в особенности более точные исследования атомных весов некоторых элементов и определение физических свойств некоторых их соединений.

(Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов. — Журнал Русского физико-химического общества, 1871.)

Л. П. Петров

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ОТКРЫТИЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Инертные газы были открыты в конце прошлого столетия, однако их историю следует датировать с 1785 г., когда английский химик Г. Кавендиш высказал некоторые сомнения в однородности «флогистированной части воздуха», т. е. азота. В своем эксперименте по синтезу азотной кислоты он пропускал электрическую искру через смесь атмосферного воздуха с кислородом в присутствии гидроксида калия. При этом происходил синтез оксида азота (IV), который поглощался гидроксидом калия с образованием нитрата калия. Г. Кавендиш обратил внимание, что после поглощения избыточного кислорода всегда остается незначительный остаток воздуха, составляющий не более $^1/_{120}$ исходного объема азота. Но наблюдение Г. Кавендиша осталось незамеченным и после классических работ химиков конца XVIII в. Дж. Блэка, Дж. Пристли, К. Шееле и А. Лавуазье, приведших к открытию кислорода, азота и оксида углерода (IV). Ученые считали, что состав атмосферного воздуха уже полностью изучен.

Только через 110 лет в результате опытов английских ученых (Д. Рэлея, У. Рамзая и М. Траверса) было установлено, что атмосферный воздух содержит пять новых газовых компонентов: ксенон, аргон, неон, гелий, криптон, получивших затем общее название инертных элементов. Одновременно стало ясно, что впервые инертные газы получил Г. Кавендиш. Ведь именно они составляли ту небольшую часть воздуха, которая оставалась после практически полного поглощения кислорода и азота. В сентябре 1892 г. выдающийся английский физик лорд Рэлей заметил разницу в значении плотностей азота, выделенного из воздуха, и азота, полученного при пропускании смеси воздуха и аммиака над раскаленной медной проволокой. «Я озадачен недавними результатами, — писал ученый,— и буду весьма признателен, если читатели предложат объяснение этого несоответствия. Используя два разных метода, я получил совершенно различные значения. Разница составляет около $^1/_{1000}$ и сама по себе невелика, но выходит за пределы ошибок эксперимента и может быть приписана некоторым отклонениям в характере газа»[1]. В 1894 г. Д. Рэлей объяснял это явление существованием в воздухе неизвестного газа с бо́льшей, чем у азота, плотностью.

Проблема азота увлекла другого английского исследователя, профессора Уильяма Рамзая, который в результате изучения периодической системы элементов пришел к выводу, что в конце

---

[1] Цит. по кн.: Соловьев Ю. И., Петров Л. П. Вильям Рамзай. М., 1971, с. 88.

первого ряда таблицы имеются свободные места для газовых элементов. Новые элементы, по мнению У. Рамзая, должны иметь плотность по водороду около 20 и их примесь могла бы легко объяснить более высокое значение плотности атмосферного азота. Начиная с апреля 1894 г. У. Рамзай проводит экспериментальную работу по изучению указанных Д. Рэлеем аномалий в значении плотностей азота. Занимаясь ранее опытами по исследованию взаимодействия азота и водорода в присутствии нагретых металлов, У. Рамзай обнаружил, что раскаленные докрасна стружки магния легко поглощают азот.

Основываясь на этом наблюдении, он предположил, что если удастся осуществить полное поглощение азота из замкнутого пространства, то при этом можно надеяться на изолирование инертного газа, вероятно являющегося примесью азота. В соответствии с этой идеей У. Рамзай поставил опыты, в процессе которых атмосферный азот многократно пропускал через трубку, наполненную раскаленным магнием[1]. Дополнительное поглощение азота достигалось применением уже знакомого нам метода Г. Кавендиша — пропускание искрового электрического разряда через смесь остаточного газа с кислородом[2]. Как и предполагал У. Рамзай, в результате был изолирован газ, который оказался в 20 раз тяжелее водорода. Спектральный анализ выявил группу красных и зеленых линий, которые, очевидно, не принадлежали спектру какого-либо из известных элементов.

В августе 1894 г. У. Рамзай и Д. Рэлей представили Британской ассоциации сообщение о том, что тщательно очищенный от всех других известных компонентов воздуха азот содержит до 1% неизвестного ранее газа и что наиболее характерным свойством нового компонента воздуха является его инертность. Все попытки заставить новый газ взаимодействовать с другими, даже наиболее реакционноспособными веществами, оказались безрезультатными. Поэтому решили присвоить новому элементу название «аргон», т. е. недеятельный (от древнегреческих слов ργον — работа, α — нет). «Вследствие его недеятельности,— указывает У. Рамзай,— мы дали ему название аргон; в самом деле, он не вступает в соединение ни с одним элементом. Как полагал Муассан, на аргон не действует даже фтор» [3].

Необычные свойства аргона вызвали оживленные дискуссии. Научная печать была переполнена многочисленными догадками, предположениями относительно происхождения нового газа, его свойств и положения в периодической системе элементов. В выступлениях известных ученых открытие У. Рамзая и Д. Рэлея даже подвергалось сомнению. Трудно было поверить, что в

---

[1] Магний с азотом образуют нитрид магния.

[2] При пропускании электрической искры через воздух азот соединяется с кислородом.

[3] Цит. по кн.: Соловьев Ю. И., Петров Л. П. Вильям Рамзай. М., 1971, с. 105.

состав атмосферного воздуха входит неизвестный ранее компонент, обладающий к тому же уникальным свойством полной химической «бездеятельности».

Яркие воспоминания, характеризующие обстановку этого времени, были оставлены У. Тильденом, современником У. Рамзая: «Многочисленные любители физики принялись высказывать всевозможные экстравагантные гипотезы относительно роли аргона в природе. Даже молодые студенты заразились эпидемией, и ответы на экзаменационные вопросы показали, что кислород как составная часть нашего воздуха был почти забыт. Каждый старался изложить экзаменатору все, что знает об аргоне»[1].

В 1868 г. при изучении спектральных линий солнечных протуберанцев французский астроном П. Жансен и английский астрофизик Н. Локьер обнаружили яркие желтые линии, которые не совпадали с линиями уже известных на Земле элементов. Н. Локьер поэтому предположил, что в атмосфере Солнца присутствует неизвестный на Земле «солнечный» элемент — гелий (от греческого ηλιος — солнце).

На протяжении последующей четверти века после открытия гелия его считали гипотетическим элементом, существование которого связывали только с солнцем. Сам Н. Локьер был склонен думать, что гелий — это составная часть всех химических элементов, т. е. «первичная материя».

В феврале 1895 г. У. Рамзаю стали известны работы американского химика У. Гиллебранда, который нашел, что некоторые минералы, содержащие редкие элементы, например уран и торий, при нагревании или обработке кислотами выделяют какой-то инертный газ, который был принят им за азот.

В этот период У. Рамзай занимался поиском возможных соединений аргона и поэтому заинтересовался сообщением У. Гиллебранда и решил поставить опыты с приобретенным им минералом клевеитом. При этом У. Рамзай считал, что если аргон вступает в какие-либо реакции, то наиболее вероятно образование его соединений с редкими элементами. Приступив к опытам, он обнаружил, что при обработке минерала горячей серной кислотой выделяется газ, который в соответствии с наблюдениями У. Гиллебранда напоминает азот. Однако первый же спектральный анализ принес неожиданные результаты. В спектре этого газа выделялась яркая желтая линия, которую не давали ни азот, ни аргон. Анализ спектра подтвердил, что яркая линия принадлежит элементу, ранее открытому на Солнце — гелию. Подобно аргону, гелий также оказался химически инертным газом. Независимо от У. Рамзая гелий в 1895 г. был обнаружен в минерале клевеите шведским химиком П. Клеве (1840—1905). Говоря о гелии, можно провести интересную историческую ана-

---

[1] Цит. по кн.: Соловьев Ю. И., Петров Л. П. Вильям Рамзай. М., 1971, с. 105.

логию. Этот элемент был обнаружен на Солнце почти одновременно двумя учеными — П. Жансеном и Н. Локьером. Его открытие на Земле было снова сделано двумя учеными, работающими независимо друг от друга.

После открытия аргона и гелия У. Рамзай приходит к выводу, что должен существовать еще один неоткрытый элемент, обладающий такой же химической инертностью и атомной массой, равной 20. Это предположение ученый высказал в своем знаменитом выступлении на съезде Британской ассоциации в Канаде (август 1897 г.).

На первоначальном этапе были предприняты попытки найти новый газ в минералах, метеоритах и природных водах. При этом У. Рамзай изучил практически все доступные в то время минералы. Кроме того, он исследовал газы из различных минеральных источников Англии, Шотландии и Исландии. Предпринятые усилия, однако, оказались безрезультатными. Каких-либо следов «неоткрытого газа» обнаружить не удавалось.

В начале 1898 г. У. Рамзай со своим учеником М. Траверсом вновь обратился к составу атмосферы и прежде всего решил тщательно изучить различные фракции, образующиеся при испарении жидкого воздуха, техника получения которого к тому времени была достаточно освоена. В ходе эксперимента исследователи отобрали наиболее тяжелую фракцию жидкого воздуха, спектральный анализ которой выявил яркие зеленовато-желтые линии. В тот же вечер, вспоминал У. Рамзай, они определили плотность нового газа по водороду. Она на 2 единицы превышала плотность аргона и была равна, следовательно, 22; ученые назвали этот газ криптоном, т. е. скрытым.

Судя по воспоминаниям М. Траверса, открытие криптона оказалось для У. Рамзая неожиданностью: будучи убежденным в существовании неоткрытого газа с атомной массой 20, У. Рамзай, однако, забыл, что его следует искать только в наиболее легких фракциях. Как и можно было ожидать, «неоткрытый газ» был в конце концов обнаружен У. Рамзаем и М. Траверсом в наиболее летучей фракции жидкого азота. Им оказался неон, который получил свое название при следующих необычных обстоятельствах, рассказанных позже самим У. Рамзаем: «Трубка светилась ярко-красным светом, зависящим от большого числа красных линий. Когда мы в первый раз рассматривали этот спектр, при этом находился мой двенадцатилетний сын Вилли. «Отец, — сказал он, — как называется этот красный газ?» — «Это еще не решено», — ответил я. «Что он новый?» — полюбопытствовал он. «Новооткрытый»,— возразил я. «Почему бы в таком случае не назвать его novum, отец?». — «Это не идет, потому что novum не греческое слово, — ответил я, — но мы назовем его неоном, это по-гречески значит новый»[1].

---

[1] Travers M. W. A Life of Sir William Ramsay. London, 1956, p. 174.

У. Рамзай далее вспоминает: «Плотность этого газа по водороду была равна 10 или скорее — 9, так как он еще не был чист... Он был очищен путем замораживания в машине, сконструированной Траверсом при содействии моего механика Гольдинга. Его плотность по водороду тогда была такой именно, которую мы ожидали, т. е. 10, а его атомный вес, следовательно, был равен 20»[1].

В июле 1898 г. при фракционировании жидкого воздуха У. Рамзай и М. Траверс обнаружили еще один из инертных газов. Спектральный анализ самой тяжелой фракции показал серию голубых линий, которые, как оказалось, принадлежат новому газу. По предложению У. Рамзая, этот газ был назван ксеноном или незнакомцем.

Открытие аргона и его аналогов явилось для периодического закона трудным испытанием. Прежде всего возник естественный вопрос о расположении новых элементов в периодической системе, в которой, как это казалось, свободных мест уже не оставалось. Положение осложнялось еще и тем, что инертные газы обладали неожиданными и непредвиденными свойствами: нулевой валентностью, одноатомностью молекул, химической бездеятельностью. Некоторые ученые поэтому пришли к выводу, что к аргону и другим новооткрытым газам периодический закон неприменим, поскольку основой построения системы они считали способность элементов к образованию соединений. Другие исследователи полагали, что периодическая система не может вместить в себя новооткрытые элементы.

В одном из изданий своего фундаментального труда — «Основы химии» — Д. И. Менделеев отмечал, что «при установлении периодической системы (1869) не только не были известны аргон и его аналоги, неспособные к каким-либо обычным формам соединений, но и не было повода подозревать возможность существования подобных элементов. Ныне, когда известна целая их группа: He, Ne, Ar, Kr и Xe, когда стало очевидным, что у них столь же много общего, как в группе щелочных металлов или у галоидов, надо было признать, что они так же между собой близки, как эти последние. Это было своего рода испытанием теоретической стороны периодического закона.

Эти элементы по величине их атомных весов заняли точное место между галоидами и щелочными металлами, как показал В. Рамзай в 1900 г. Из этих элементов необходимо образовать свою особую, нулевую группу, которую прежде всего в 1900 г. признал Эррера в Бельгии. Считаю здесь полезным присовокупить, что прямо, судя по неспособности к соединениям элементов I группы и по духу периодической системы, ждал для них меньшего атомного веса, чем для щелочных металлов. Это так

---

[1] Цит. по кн.: Соловьев Ю. И., Петров Л. П. Вильям Рамзай, М., 1971, с. 128.

и оказалось, а если так, то это обстоятельство, с одной стороны, служит подтверждением правильности периодических начал, а с другой стороны, ясно показывает отношение аналогов к другим, ранее известным элементам»[1].

Сам У. Рамзай первоначально расположил открытые им элементы в VIII группе и обнаружил одно свободное место между гелием (He=4) и аргоном (Ar=40), а также несколько свободных мест ниже аргона.

Значительно позже инертные элементы составили самостоятельную группу периодической системы. Таким образом, серьезные трудности, возникшие на пути периодического закона, превратились в его триумф.

Д. И. Менделеев считал У. Рамзая одним из «укрепителей» периодического закона, «поскольку он открыл He, Ne, Ar, Kr и Xe, определил их атомные веса и эти числа вполне подходят к требованиям периодической системы элементов»[2].

Открытие и исследование инертных газов — это одно из наиболее ярких эпизодов в истории науки. Оно не только позволило завершить изучение состава атмосферы, но оказало значительное влияние на развитие многих областей современной физики и химии и привело к фундаментальным работам в области теории строения атома, кинетической теории газов, спектрального анализа.

Г. В. Быков

ОТКРЫТИЕ ЭЛЕКТРОНА

Во многих научных монографиях, учебниках, популярных брошюрах, статьях и др. можно прочитать, что электрон был открыт в 1897 г. английским физиком Джозефом Джоном Томсоном (1856—1940). Так думал и я — автор этого небольшого очерка. Несколько лет назад меня заинтересовал вопрос о происхождении электронных представлений в химии. Нетрудно было найти большую статью немецких химиков Р. Абегга и Г. Бодлендера, в которой впервые электронные представления применены к объяснению природы валентности и сродства атомов друг к другу. Их статья была опубликована на немецком языке в 1899 г., а в следующем году переведена на русский язык. Авторы этой статьи ссылаются как на первоисточник своих взглядов на «гипотезу электрических атомов В. Нернста»[3]. Вальтер Нернст (1864—1941) — крупнейший немецкий физико-химик конца XIX — начала XX в. — действительно в 1898 г. во втором издании своей книги «Теоретическая химия» уже вводит электронные представления для объяснения образования ионов, а еще раньше, в мае 1897 г., В. Нернст в небольшой статье в журнале «Доклады Немецкого химического общества» говорит об электрических зарядах и связывает существование их с «физической проблемой электропроводности, физико-химической проблемой электрических валентных зарядов и химической загадкой большого различия между металлами и металлоидами»[1]. И самое удивительное, в этой статье упоминается не Дж. Томсон, а немецкий физик (точнее, геофизик) Эмиль Вихерт (1861—1928) как исследователь, экспериментально доказавший существование этих зарядов.

Какая неожиданность! Источник, откуда начинаются электронные представления в химии, обнаружен, но привычная картина открытия электрона затуманилась. Как будто бы в постановке знакомой пьесы вдруг появился на сцене новый персонаж.

Конечно, в первую очередь, еще не беря в руки работ Дж. Томсона, я принялся за розыски работы Э. Вихерта, на которую ссылается В. Нернст. И вот в одной богатой старинными изданиями и известной только специалистам московской библиотеке я нахожу нужный мне журнал со статьей Э. Вихерта. Это «Записки физико-экономического общества» в Кёнигсберге, в Пруссии за 1897 г. Том этот до меня еще не был никем разрезан, настолько он мало кого-либо интересовал. И вот что я прочел у Э. Вихерта...

Однако прежде несколько слов о том, как возникла сама идея экспериментального доказательства существования материальной частицы, несущей электрический заряд. Ведь исследование Э. Вихерта — это, во-первых, продолжение работ других ученых и только, во-вторых, его собственный вклад в науку.

Еще в середине XVIII в. Бенджамин Франклин, знаменитый американский ученый и политический деятель, изобретатель громоотвода, высказал предположение, что «электрическая субстанция» состоит из очень мелких частиц и поэтому способна проникать сквозь металлы. Из законов электролиза, открытых М. Фарадеем в 1834 г., следует вывод о кратном отношении зарядов ионов, которое можно объяснить существованием «молекул электричества». Такое объяснение и было предложено английским физиком Дж. Максвеллом в 1873 г. На следующий год ирландский физик Д. Стоуни попытался рассчитать элементарный заряд электричества. Он полагал, что искомый заряд равен отношению количества электричества, необходимого для выделения при электролизе определенного количества водорода, к соответствующему числу атомов водорода. Д. Стоуни получил величину $0{,}3 \cdot 10^{-10}$ вместо $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ абс. эл. стат. ед. заряда, как это принято теперь для заряда электрона. А самый термин

[1] Менделеев Д. И. Соч. М.—Л., 1954, т. 24, с. 147.
[2] Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 324.
[3] Абегг Р. и Бодлендер Г. Журн. Русск. физ.-хим. о-ва. Часть хим., т. 32, отд. 2, 1900, с. 132.

[1] Nernst W. Berichte der Deutsch. Chem. Gesell., 1897, 30. Jg., S. 1563.

«электрон» Д. Стоуни предложил в 1891 г. Свою работу по расчету элементарного заряда электричества он опубликовал в 1881 г., когда крупнейший немецкий физик того времени Герман Гельмгольц, исходя из законов электролиза, также пришел к выводу о существовании квантов положительного и отрицательного электричества.

Физикам предстояло найти пути для экспериментальной проверки предположения о существовании таких квантов электричества, а также для выяснения вопроса о том, обладают ли они массой или не обладают, как, например, световые корпускулы, согласно старой ньютоновской теории света. Такую проверку удалось осуществить при исследовании катодных лучей. Изучение электрического разряда в разреженных газах началось тотчас же после изобретения в 1855 г. ртутного вакуумного насоса, позволяющего получить хороший вакуум. Английский физик Уильям Крукс в 1879 г. обнаружил, что катодные лучи отклоняются в магнитном поле. Он ошибочно объяснил это тем, что молекулы остаточного газа, соприкасаясь с катодом, заряжаются отрицательно и отталкиваются от него, образуя катодные лучи. Выдвигались и другие предположения, в том числе принятая большинством немецких физиков, работавших в этой области, волновая теория природы катодных лучей.

Однако в пользу предположения о материальной природе катодных лучей к середине 90-х годов XIX в. появлялись все новые доказательства. Экспериментаторов и теоретиков больше стал интересовать вопрос: что представляют собой материальные частицы катодных лучей — молекулы, атомы или что-нибудь от них отличное? К этому времени уже почти однозначно было показано, что катодные лучи различного происхождения представляют собой поток одинаковых отрицательно заряженных частиц. Массу их измерить непосредственно не представилось возможным, поэтому, исследуя поведение катодных лучей в магнитном и электрическом полях в различных установках, физики пытались определить удельный заряд $\frac{e}{m}$ — отношение заряда катодной частицы к ее массе. Поскольку величина элементарного заряда электричества была уже вычислена Д. Стоуни, а за ним более точно и другими физиками (лишь в 1897 г. были поставлены специальные опыты по определению этого заряда), то из отношения $\frac{e}{m}$ можно было найти m — массу катодной частицы.

В январе 1897 г. Э. Вихерт сообщил о результатах своего исследования в этой области: «...мы должны задаться вопросом, какого рода эти электрические частицы, идет ли здесь речь об известных химических атомах или атомных группах, или же о телах иного рода. Целью моего экспериментального исследования было получение ответа на этот вопрос. Оно показало, что мы имеем дело не с атомами, известными из химии, потому что масса движущихся частиц оказалась в 2000—4000 раз меньше массы атома водорода, т. е. легчайшего из известных химических атомов»[1]. В сентябре 1897 г. Э. Вихерт уточнил, что масса исследованных им частиц в 1000—2000 раз меньше массы атома водорода.

Э. Вихерту принадлежит честь установления существования первой ставшей известной физикам и химикам элементарной частицы — электрона. Однако предубеждение против существования материальных частиц с массой меньше массы атома водорода было настолько велико и распространено, что Дж. Томсон и немецкий физик Вальтер Кауфман, получившие примерно такое же значение $\frac{e}{m}$ весной 1897 г., посчитали малое значение m в этом отношении невероятным. Дж. Томсон в своих воспоминаниях говорит, что он пришел к такому выводу «с большим нежеланием» и только после того, как эксперименты продолжали подтверждать значение $\frac{e}{m}$ и не оставляли другой возможности для объяснения, кроме признания малой величины m. Правда, Дж. Томсон сделал после этого очень много для развития электронных представлений в физике и химии. Он предложил электронную модель атома, связал эту модель с периодической системой элементов, предложил электронный механизм образования химической связи и т. д. И хотя его теоретические модели оказались затем неверными, они намечали правильный путь поисков, что впоследствии помогло дать ответы на вопросы (долгое время мучавшие ученых) о строении атомов, природе валентности, причинах вступления атомов в химическое взаимодействие и о природе периодической зависимости свойств элементов от заряда ядра.

В противоположность Дж. Томсону Э. Вихерт не нашел поддержки и в научной среде. Может быть, это объясняется тем, что почти все немецкие физики, за исключением самого Э. Вихерта, были сторонниками понимания природы катодных лучей как волнового процесса. Во всяком случае, по воспоминаниям крупного советского физика А. Ф. Иоффе, в Геттингене, куда Э. Вихерт в том же, 1897 г. переехал из Кёнигсберга, местные представители науки «третировали прекрасного ученого профессора геофизики Вихерта»[2].

История открытия электрона во многом поучительна. Она показывает, как в определенные моменты в истории науки к изучению какого-нибудь явления устремляются многие исследователи в разных странах, но это открытие делает тот, кто наи-

[1] Wiechert E. Schriften phys.-ökon. Gesell. zu Königsberg, 1897, 38 Jg., S. 10.

[2] Иоффе А. Ф. Встречи с физиками. Мои воспоминания о зарубежных физиках. М., 1962, с. 34.

более смело порывает с традиционными, принятыми подавляющим большинством ученых взглядами, превращающимися уже даже не в веру, а в суеверие. И вместе с тем видно, как имя первооткрывателя легко забывается, если он сам перестает работать в том же направлении.

Д. Н. Трифонов

В ЧЕМ ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ЯВЛЕНИЯ ПЕРИОДИЧНОСТИ

Как устроен атом. Еще в 1911 г. английский физик Эрнст Резерфорд высказал идею, что атом — это своего рода миниатюрная модель Солнечной системы. В центре — положительно заряженное массивное ядро («Солнце»), вокруг которого по орбитам движутся электроны («планеты»). Поэтому-то резерфордовская модель атома и получила название планетарной, или ядерной. Датский физик Н. Бор усовершенствовал ее. Он предположил, что электроны вращаются не по любым, всевозможным орбитам, а по вполне определенным. При этом, согласно Бору, электронные орбиты могут быть сгруппированы в отдельные оболочки — так называемые электронные оболочки. Для их обозначения он использовал латинские буквы *K, L, M, N, O, P, Q*. Ближайшей к ядру оказывалась *K*-оболочка затем шла *L*-оболочка и т. д.

И еще Н. Бор сделал вывод, что в каждой оболочке должно содержаться конечное число электронов. Если обозначить номер оболочки через *n*, то максимальные емкости оболочек будут равны его удвоенному квадрату, т. е. $2n^2$.

Посмотрите, какими емкостями обладают электронные оболочки:

	K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*
n	1	2	3	4	5	6	7
$2n^2$	2	8	18	32	50	72	98

Н. Бор высказал такую важную мысль: каждую электронную оболочку, в свою очередь, можно разбить на подоболочки. И каждая подоболочка также должна содержать конечное число электронов. Сколько именно, Н. Бор пока не знал.

Но и эти сведения об устройстве атомов позволили ему поставить на повестку дня вопрос о том, как свойства элементов связаны со строением их атомов. Он считал необходимым найти внутреннюю причину периодического изменения свойств элементов, разработать теорию периодической системы. Эта теория выяснила, почему редкоземельные элементы близки по своим свойствам и определила их окончательное число. Что же считать самым важным в устройстве менделеевской системы? Быть может, то, что периодическая система отражает периодический закон: свойства химических элементов периодически изменяются по мере возрастания Z; то, что химически похожие элементы принадлежат к определенным группам.

Например, кислород, сера, селен, теллур, полоний размещаются в шестой группе системы. Но в той же группе в виде параллельной вертикальной колонки расположены еще три элемента: хром, молибден и вольфрам. Они тоже сходны друг с другом. Эти две совокупности элементов оказались в одной группе. Каждая группа периодической системы подразделяется на две подгруппы — главную (*a*) и побочную (*b*). В нашем примере кислород и его аналоги составляют *a*-подгруппу, а хром и его аналоги — *b*-подгруппу.

И все же это не самое главное для структуры периодической системы. Тогда допустим, что основа основ — это понятие о периодах. Да, менделеевская система потому и называется периодической, что она состоит из совокупности периодов. В каждом периоде строго определенное число элементов. Каждый период начинается щелочным металлом и заканчивается инертным газом. Лишь первый период начинается с газообразного неметалла — водорода. Конечно, все это существенно, однако не самое главное.

После работ Г. Мозли стало простым делом рассчитать число элементов в каждом периоде системы:

Номер периода	1	2	3	4	5	6	7
Число элементов	2	8	8	18	18	32	32

Взгляните внимательно на эти числа. Среди них нет ни одного, которое бы уже не встречалось нам в табличке числа электронов в отдельных электронных оболочках. Но в таком случае напрашивается простой вывод: в атомах элементов на протяжении одного периода целиком заполняется определенная электронная оболочка. Другими словами, выдерживается равенство: число элементов в периоде равно числу электронов в соответствующей оболочке. Но если это так, то связать построение периодической системы со строением атома не составило бы труда. Однако в действительности это равенство справедливо только для первого и второго периодов периодической системы. Они содержат соответственно 2 и 8 элементов. Столько же электронов содержит первая и вторая электронные оболочки. Третья включает 18 электронов. Третий же период состоит, как и второй, из 8 элементов.

Жаль, но что поделаешь. Заманчивое равенство: емкость периода равна емкости электронной оболочки, выполняется в очень ограниченных условиях.

И получается, что периодическая система построена по более сложному закону, чем система последовательно расположенных электронных оболочек. Вот здесь-то мы и можем ответить на поставленный вопрос: самое главное в строении периодиче-

8—1213

ской системы — это то, что емкости периодов, начиная со второго, попарно повторяются. Лишь первый период, состоящий из водорода и гелия, выпадает из общей закономерности. Почему же это так происходит? Ступеньки вместо плавной линии. А вот почему.

В атомах водорода и гелия заполняется *K*-оболочка, содержащая два электрона. У гелия она заполнена, и потому он инертный газ (благодаря прочности двухэлектронной оболочки). Н. Бор уже понимал, что химические свойства элементов зависят от числа и распределения электронов на внешних оболочках.

Элементам второго периода — от лития до неона (всего 8) — соответствуют 8 электронов в *L*-оболочке. Восьмиэлектронная внешняя оболочка (так же как и у гелия двухэлектронная) — устройство прочное. И неон, как и гелий, инертный газ.

Также 8 элементов — от натрия до аргона — составляют третий период. Но в третьей, *M*-оболочке, должно быть 18 электронов. Восемь из них появляются в атомах элементов третьего периода: аргон, как легко понять, тоже инертный газ. Но в *M*-оболочке остается еще 10 свободных мест для электронов. В атомах каких элементов эта десятка найдет себе пристанище?

За аргоном в периодической системе следуют калий и кальций (щелочной и щелочноземельный металл). То, что мы видели в предыдущих периодах, втором и третьем — у лития и бериллия, у натрия и магния, — свидетельствует: с калия должно начаться заполнение новой, *N*-оболочки. Начинает строиться новый, четвертый период системы. Всего в нем 18 элементов. Следовательно, в их атомах должны распределяться 10 электронов из *M*-оболочки и 8 электронов из *N*-оболочки.

Н. Бор пришел к важному выводу: начиная с третьей, *M*-оболочки, заполнение электронных оболочек в атомах происходит не последовательно, постепенно до полной емкости (как это было у *K*- и *L*-оболочек). Оно происходит ступенчато. Другими словами, построение электронных оболочек временно прерывается, поскольку в атомах появляются электроны, принадлежащие другим оболочкам.

Удивительный язык из четырех букв. Эти буквы в атомной физике носят название квантовых чисел и обозначаются так: n, l, m_l, m_s. Составляя определенные «слова», комбинации из этих четырех букв, можно «записать» состояние любого электрона в атоме любого химического элемента. И эти буквы не какие-нибудь таинственные символы. Они имеют вполне реальную основу.

Квантовое число n уже мелькнуло раз перед нашими глазами — в формуле для емкости электронной оболочки ($2n^2$). Следовательно, n равно номеру электронной оболочки, т. е. определяет принадлежность электрона к той или иной электронной оболочке. Квантовое число n называется главным и принимает значения, равные числам натурального ряда 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7... Последовательные значения n отвечают оболочкам *K, L, M, N, O, P, Q*... Число n входит в формулу для определения энергии электрона; поэтому можно сказать, что главное квантовое число характеризует энергию электрона в атоме.

Орбитальное (или побочное) квантовое число l своим «присутствием» как бы подчеркивает неравноценность всех электронов, относящихся к данной оболочке. Каждая оболочка (кроме первой) состоит из определенного числа подоболочек: их столько, чему равен номер содержащей их оболочки. Если *K*-оболочка ($n=1$) состоит из одной подоболочки, то *L*-оболочка ($n=2$) — из двух, *M*-оболочка ($n=3$) — из трех и т. д. Каждая подоболочка данной оболочки характеризуется значением орбитального квантового числа. Оно принимает также целочисленные значения, но начиная с нуля, т. е. 0, 1, 2, 3... Поэтому l не может быть больше или равно n. Значит, при $n=1$ $l=0$. Если $n=2$, $l=0$ и 1. При $n=3$ $l=0$, 1, 2 и т. д. (l меняется от 0 до $n-1$).

В атомной физике электронные подоболочки по традиции принято обозначать строчными латинскими буквами: s ($l=0$), p ($l=1$), d ($l=2$), f ($l=3$). Вот какие подоболочки содержатся в электронных оболочках:

Оболочки	Подоболочки
K ($n=1$)	$1s$ ($l=0$)
L ($n=2$)	$2s$ ($l=0$) $2p$ ($l=1$)
M ($n=3$)	$3s$ ($l=0$) $3p$ ($l=1$) $3d$ ($l=2$)
N ($n=4$)	$4s$ ($l=0$) $4p$ ($l=1$) $4d$ ($l=2$) $4f$ ($l=3$)
и т. д.	

Числа около букв (*s, p, d, f*) есть главные квантовые числа. Например, электроны $4s$-подоболочки характеризуются, таким образом, квантовым числом $n=4$ и орбитальным $l=0$. Двух квантовых чисел — главного n и орбитального l — вполне хватает для объяснения строения периодической системы элементов на электронном языке. Нужно лишь знать, сколько именно электронов вмещают различные электронные подоболочки. Эти числа определяются с помощью третьего и четвертого квантовых чисел: m_l и m_s — магнитного и спинового.

Квантовое число l описывает тип электронных орбит. Магнитное квантовое число m_l связано с l и определяет, с одной стороны, направление расположения этих орбит в пространстве, а с другой — их число, возможное для данного l. А именно при данном l квантовое число m_l принимает $(2l+1)$ значений: от $-l$ до $+l$, включая нулевое. Например, для $l=2$ вот какую последовательность m_l мы имеем: -2, -1, 0, $+1$, $+2$, а всего пять значений.

Число электронов на каждой орбите, отвечающей данному значению m_l, не может быть более двух и определяется спиновым квантовым числом m_s, которое принимает только два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Других значений быть не может, поэтому в атоме на каждой орбите могут вращаться либо два, либо только один электрон. Итак, каждая электронная подоболочка максимально вмещает $2(2l+1)$ электронов:

s-подоболочка $2(2\cdot0+1)=2$ электрона
p-подоболочка $2(2\cdot1+1)=6$ »
d-подоболочка $2(2\cdot2+1)=10$ »
f-подоболочка $2(2\cdot3+1)=14$ »

В атоме нет и не может быть двух одинаковых электронов. Все электроны в атоме должны иметь разный набор значений четырех квантовых чисел: n, l, m_l, m_s. Этот закон известен в науке как принцип Паули (по фамилии швейцарского физика-теоретика). Зная число электронов в данном атоме, равное его порядковому номеру в периодической системе, мы можем «строить» атом, рассчитывать структуру его внешней электронной оболочки.

Наконец-то мы имеем в распоряжении все, чтобы дать «электронную» запись периодической системы и объяснить причины периодического изменения свойств элементов.

Периодический закон электронных оболочек. Д. И. Менделеев в свое время установил, что в ряду элементов, расположенных по размерам их атомов, периодически повторяются сходные по свойствам элементы. Н. Бор установил подобную закономерность для электронных оболочек: по мере увеличения порядкового номера элемента периодически повторяются сходные типы внешних электронных оболочек атомов. Например, у всех щелочных металлов на внешней оболочке атомов имеется один *s*-электрон, а у всех благородных газов (кроме гелия) — шесть *p*-электронов. Следовательно, химическое сходство элементов есть результат одинакового устройства внешних электронных оболочек их атомов. Периодические изменения свойств элементов есть следствие периодической повторяемости сходных электронных конфигураций атомов. Свойства химических элементов связаны самым непосредственным образом со строением атомов. Точнее говоря, с числом и расположением электронов на внешней (а часто и на предшествующей) электронной оболочке. Вот те основные положения, которые составляют фундамент теории периодической системы элементов.

Записанная на электронном языке, периодическая система сразу наполнилась новым физическим содержанием. Давайте и мы с вами последовательно воспроизведем эту запись. Поскольку первый и второй периоды системы элементов соответствуют заполненным *K*- и *L*-оболочкам, то «электронная структура» этих периодов изобразится так:

первый период (H — He) : $1s^2$
второй период (Li—Ne): $2s^2\ 2p^6$

Так как третий период (Na—Ar) аналогичен второму, в «электронной» записи он выглядит так: $3s^2\,3p^6$.

А где же остальные 10 электронов из $3d$-подоболочки? Они появятся в атомах последующих элементов, но не сразу. В четвертом периоде у калия и кальция сначала строится $4s$-подоболочка и лишь у следующего за ними скандия начинается построение $3d$-подоболочки (благодаря оставшимся неиспользованными десяти $3d$-электронам). Этот процесс завершится у цинка. А от галлия до криптона в атомах конструируется $4p$-подоболочка.

Теперь легко изобразить структуру четвертого периода (K—Kr) : $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$. И так же легко понять, почему этот период состоит из 18 элементов.

Строение пятого периода (Rb—Xe) аналогично строению четвертого, и если вы напишете $5s^2 4d^{10} 5p^6$, то тем самым дадите электронное выражение устройства пятого периода.

Так мы добрались до шестого периода, в котором располагаются редкоземельные элементы. Электронный «язык» удивительно просто сумел решить многолетнюю проблему: объяснить удивительное подобие их химических свойств. Но чтобы рассказать, как именно, сделаем небольшое отступление.

Большая заслуга Н. Бора состояла не только в том, что он совершенно правильно представил последовательность заполнения электронных оболочек и подоболочек в атомах. Он умело использовал эти представления для объяснения химических свойств элементов.

Почему, например, так химически активны все щелочные металлы? Потому, что их атомы содержат на внешней оболочке один-единственный *s*-электрон. Он легко отщепляется. Потеряв *s*-электрон, атом щелочного металла становится ионом со структурой атома ближайшего инертного газа. А подобная структура — прочное образование.

Почему во втором и третьем периодах при переходе от элемента к элементу свойства последних заметно изменяются? Например, бор отличается от бериллия, азот мало, чем напоминает углерод. Да все потому, что добавление нового электрона во внешнюю оболочку расширяет валентные возможности атома.

А вот теперь посмотрите: в больших периодах имеется по десяти *d*-элементов. Все они металлы и по свойствам своим отличаются гораздо меньше, чем *s*- и *p*-элементы. В чем причина? В том, что почти у всех элементов внешняя электронная оболочка устроена совершенно одинаково. У подавляющего большинства *d*-элементов в ней содержится по два *s*-электрона. И, следовательно, «образ жизни» *d*-элементов, их отличие друг от друга определяются числом электронов в *d*-подоболочке. А ведь эта подоболочка не внешняя, расположена ближе к яд-

ру атома, сильнее притягивается им. Она не столь химически активна.

Все эти закономерности стали понятными благодаря исследованиям Н. Бора. Они решили загадку редких земель. Чтобы понять, как именно, разберемся в устройстве шестого периода периодической системы. Ведь это в нем располагается область редкоземельных элементов. Шестой период начинается так же, как и все предыдущие. У цезия и бария появляются *s*-электроны, принадлежащие уже к шестой, *p*-оболочке. Далее следует лантан — родоначальник ряда редкоземельных элементов. Сравнивая его свойства со свойствами его предшественников по группе — скандием и иттрием, Н. Бор предположил: очередной электрон лантана есть 5*d*-электрон.

А далее начинается заполнение «забытой» 4*f*-подоболочки. Она принадлежит к четвертой, *N*-оболочке. Но уже появились в атомах элементов 5*s*- и 5*p*-электроны и, наконец (у цезия и бария), заполнилась 6*s*-подоболочка, а 4*f*-подоболочка все так и оставалась в тени. И только теперь пришел ее черед. На протяжении 14 элементов, начиная с церия, происходит ее построение.

Заканчивается построение 4*f*-подоболочки, считал Н. Бор, в атоме лютеция — элемента № 71.

Но 4*f*-подоболочка глубоколежащая. Она фактически не способна поставлять электроны для участия в химических связях. Она гораздо более инертна, чем *d*-подоболочки. Поэтому химическое поведение редкоземельных элементов всецело зависит от трех наружных электронов — двух 6*s*-электронов и одного «лантанового» 5*d*-электрона. Поэтому-то все редкоземельные элементы так удивительно похожи и все, как правило, трехвалентны. Именно так и рассуждал Н. Бор.

Физику удалось сделать то, над чем долго и бесплодно бились химики.

И. С. Дмитриев

ЭЛЕКТРОН В АТОМЕ

Как было показано в первые десятилетия нашего века, при изучении атома классическая механика оказывается непригодной. Строение и свойства атома, свойства электронов и атомных ядер, сам факт устойчивости системы, состоящей из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, изучение атомов и молекул — все эти и другие явления потребовали для своего объяснения принципиально новых идей и понятий, отличных от классических. В чем же состоят отличительные черты этой неклассической, или, как ее принято называть, квантовой, механики, лежащей в основе физики микромира?

ДВИЖЕНИЕ БЕЗ ТРАЕКТОРИИ

Начнем с описания следующего опыта. Электроны определенной энергии, вылетая из некоего источника, проходят поодиночке через маленькие отверстия, находящиеся в поставленной на их пути преграде (например, пластинке), а затем попадают на фотопластинку, вызывая ее почернение. После проявления фотопластинки на ней можно увидеть совокупность чередующихся светлых и темных колец, т. е. дифракционную картину. Явление дифракции является одним из характерных свойств волн. Оно заключается в том, что волна способна огибать препятствия. В данном случае роль препятствия играют края маленького отверстия. Дифракционная картина, обнаруживаемая на фотопластинке, представляет собой очень сложное физическое явление, включающее в себя как собственно дифракцию, так и интерференцию (т. е. наложение) вторичных волн, поэтому мы его здесь рассматривать не будем. Для нас важно другое: и дифракция и интерференция говорят о наличии у электрона[1] волновых свойств, ибо только волны способны огибать препятствия и налагаться друг на друга в местах их встречи.

Следовательно, электрон — это волна?! Но не будем торопиться с выводами. Обратимся вновь к нашему опыту, точнее, к его финальной части — засвечиванию фотопластинки. Каждый электрон, попадая на фотослой, дает почернение только в одном месте (в одном зерне фотослоя), что свидетельствует о наличии у электрона корпускулярных свойств. Ведь будь электрон волной, он засветил бы (более или менее равномерно) всю пластинку. В одних условиях, скажем проходя через малое отверстие, электрон ведет себя как волна, тогда как в других засвечивает фотопластинку как частица (корпускула). С позиций классической физики это кажется невероятным. Электрон совмещает в себе несовместимое, ибо даже беглое сопоставление свойств частиц и волн показывает их полную противоположность. В создавшейся ситуации уместно поставить два вопроса: во-первых, что же такое электрон,

Рис. 40. Дифракция электронного пучка.

[1] Все сказанное справедливо и для других микрочастиц — протонов, нейтронов, мезонов и т. д.

каково его внутреннее устройство? Во-вторых, как следует описывать движение столь странного объекта?

Что касается первого вопроса, то физики поступили следующим образом. Они построили теорию, описывающую движение электрона как целостного объекта, назвав ее *квантовой* механикой (1925—1926). Эта теория не ставит себе целью «влезть в душу» к электрону, описать его внутреннюю структуру. Решение последней задачи физики оставили для лучших времен, которые пока все еще не наступили.

Для ответа на второй вопрос обратимся снова к нашему эксперименту. Вследствие дифракции электрон, пройдя отверстие, может, в принципе, попасть в любую точку фотопластинки. Но есть такие области, куда электроны попадают значительно чаще, чем в другие. Это видно по неравномерному засвечиванию фотопластинки (рис. 40). Иными словами, можно говорить о вероятности обнаружения электрона в той или иной области фотослоя или в области пространства. Именно на языке теории вероятности описывают физики движение электрона.

Так, согласно законам квантовой механики, нельзя говорить о движении электрона в атоме по какой-либо орбите, скажем круговой или эллиптической, как это делалось в полуклассической теории Н. Бора (1913), ведь движение по орбите — это движение по траектории, а понятие траектории применимо только к описанию движения корпускул. Характеризуя движение электрона в атоме или молекуле, в квантовой механике указывают вероятность его нахождения в той или иной области околоядерного пространства.

ЭЛЕКТРОН В ОБЛАКЕ ВЕРОЯТНОСТИ

Центральным квантово-механическим понятием является понятие волновой функции $\psi(x, y, z)$. Волновая функция содержит в себе всю возможную, допускающую опытную проверку информацию о состоянии микросистемы (атома, молекулы, иона и т. д.) и позволяет вычислить вероятности возможных результатов любых измерений. В частности, квадрат волновой функции (точнее, квадрат ее модуля, т. е. абсолютного значения) $[\psi(x, y, z)]^2$ определяет вероятность обнаружения электрона в той или иной «точке» пространства с координатами x, y, z.

Часто вероятность нахождения электрона в пространстве изображают наглядно с помощью множества точек, похожего на облако. Чем больше точек в данной пространственной области, т. е. чем гуще облако, тем бóльшую часть времени проводит там электрон и, соответственно, тем больше вероятность его обнаружения в этой области. Вероятность же застать электрон в тех участках пространства, где облако разреженней, меньше. Физики и химики очень часто употребляют выражения «электронное облако», «распределение электронной плотности», или, просто, «электронная плотность», и т. д. Однако следует помнить, что электронное облако — это не наглядный образ самого электрона, «размазанного» в пространстве, а лишь наглядное изображение распределения вероятности его нахождения в разных областях пространства, т. е. в конечном счете, электронное облако характеризует движение электрона.

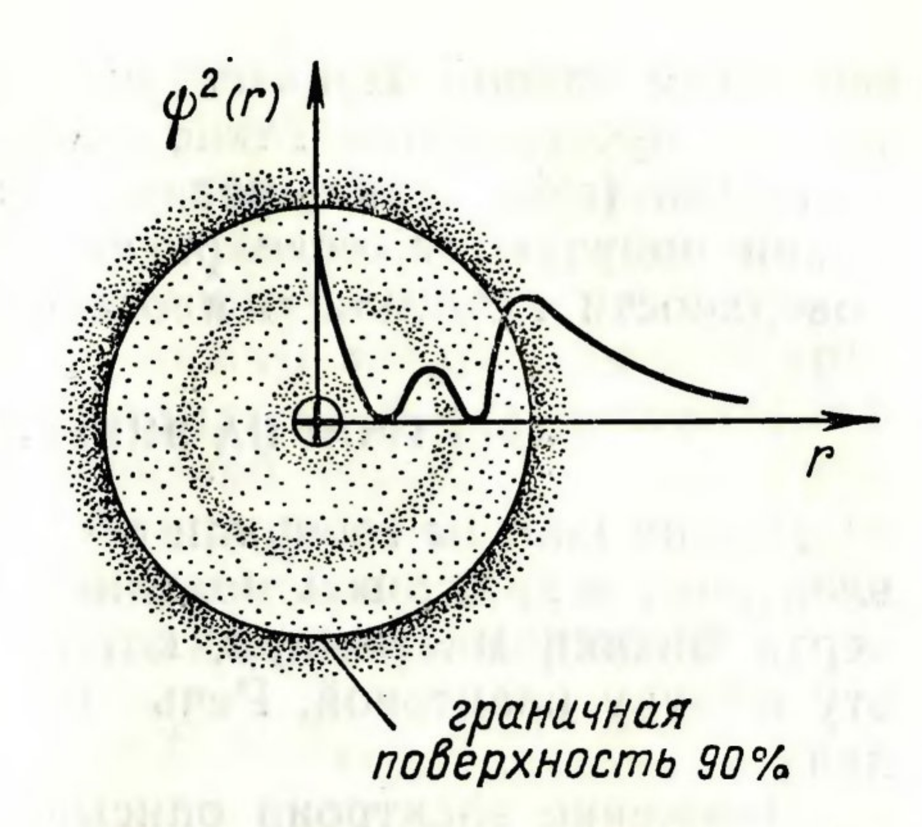


Рис. 41. Облако вероятности для 3s-орбитали.

Для лучшего понимания сказанного приведем такую аналогию. Допустим, перед нами очень много фотографий одного из участников футбольного матча, скажем вратаря. Его движения мы также можем охарактеризовать неким множеством точек. Для этого следует, используя фотографии, нанести на чертеж все точки футбольного поля, где в разные моменты времени застал вратаря объектив фотографа. Разумеется, наибольшее число точек придется на участок поля непосредственно примыкающий к воротам, там вратарь бывает чаще. Полученное «вратарское облако», конечно, не будет образом самого вратаря, а будет характеризовать его движения во время матча. Правда, в отличие от электрона вратарь — макрообъект, и его движение можно было охарактеризовать иначе, начертив траекторию его перемещений и избежав тем самым введения вероятностных представлений. Для электрона же такой альтернативы нет, его движение можно описать только на языке вероятности.

Часто распределение электронной плотности изображают иначе, очерчивая так называемую граничную поверхность, т. е. такую поверхность, которая охватывает большую часть пространства, занимаемого движущимся электроном. Иными словами, можно построить поверхность, внутри которой вероятность обнаружить электрон очень велика, например 50, 90, 99%. Ясно, что граничная поверхность включает в себя наиболее «густую» часть электронного облака. Есть и другие способы изображения распределения электронной плотности. Так, например, на график наносят как можно большее число значений $[\psi(x, y, z)]^2$, вычисленных для разных точек пространства, а затем точки, которым отвечает одно и то же значение $[\psi(x, y, z)]^2$, т. е. одинаковая вероятность нахождения электрона в них, соединяют плавной линией. Правильнее было бы говорить не о линии, а о по-

верхности равной вероятности, ведь электрон движется в трехмерном пространстве. Такие поверхности называются *изовероятностными* (греч. isos — равный, одинаковый). Изовероятностные линии получаются, если рассмотреть сечение изовероятностной поверхности какой-либо плоскостью (рис. 42).

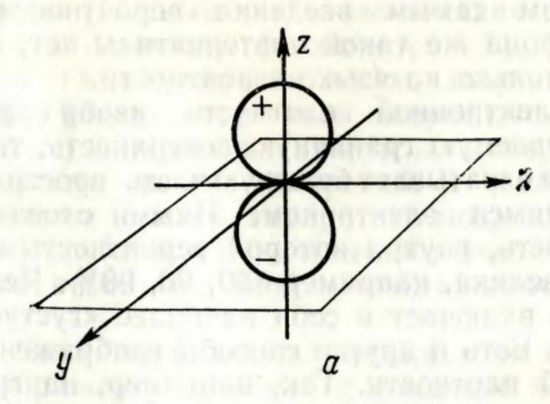
ЭЛЕКТРОН НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ШКАЛЕ

До сих пор мы говорили об особенностях описания движения электрона в квантовой механике. Однако есть еще одна важная черта физики микромира, которая и дает основание называть эту физику квантовой. Речь идет об энергетической стороне дела.

Движение электрона описывается уравнением, названным именем выдающегося австрийского физика Эрвина Шредингера (1887—1961), предложившего его в 1926 г. Уравнение Шредингера определяет изменение волновой функции в пространстве в зависимости от силового поля, в котором движется электрон[1]. Замечательная особенность этого уравнения состоит в том, что при описании движения электрона, находящегося в так называемом связанном состоянии, т. е. в поле притяжения (в этом случае его полную энергию условились считать отрицательной, $E<0$), решения возможны не при любых значениях E, а только при определенных, «избранных».

Иными словами, энергия электрона в атоме, молекуле, ионе и т. д. дискретна (от лат. discretus — разделенный, прерывный). Она может принимать лишь строго определенные значения, что

[1] Чтобы не загромождать изложение математическими деталями, мы не приводим явного вида этого уравнения, ограничиваясь лишь качественным обсуждением вопроса.



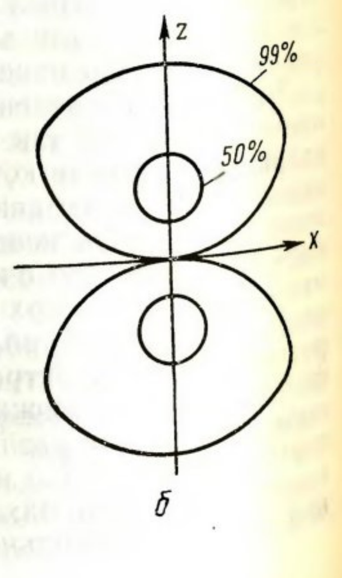


Рис. 42. а) Изовероятностная поверхность $2p_z$-орбитали (знаки «+» и «—» соответствуют положительным и отрицательным значениям волновой функции); б) Изовероятностные линии, отвечающие 50%-ной и 99%-ной вероятности обнаружения $2p_z$-электрона в плоскости xz.

позволяет ввести понятие об энергетическом уровне, как об одном из возможных значений E. Поэтому основной постулат ранней (1913) теории атома Н. Бора о дискретном характере энергии электрона в квантовой механике является следствием строгого математического анализа уравнения Шредингера.

Электрон может переходить с одного энергетического уровня на другой, поглощая (при переходе на более высокий) или выделяя (при падении на более низкий уровень) определенное число квантов (от лат. quantum — сколько) энергии в виде электромагнитного излучения определенной длины волны и частоты. Эти переходы могут быть описаны следующей формулой:

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_i - E_k,$$

где ε, ν и λ — соответственно энергия, частота и длина волны излучения, E_i и E_k — уровни энергии, между которыми происходит перескок электрона, h — постоянная Планка ($h = 6{,}6526 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), c — скорость света в вакууме.

НЕ ЭНЕРГИЕЙ ЕДИНОЙ...

Кроме энергии состояние электрона характеризуется еще двумя физическими величинами: орбитальным моментом импульса $\vec{M}$ и его проекцией на произвольную ось (z): M_z.

В классической механике вектор M для движения по круговой траектории определяется следующим образом:

$$\vec{M} = \vec{p} \cdot \vec{r},$$

где $\vec{p}$ — импульс тела ($\vec{p} = m\vec{v}$) и $\vec{r}$ — расстояние до центра вращения. Направление вектора $\vec{M}$ указано на рисунке 43. Подобно энергии, орбитальный момент в классической механике может принимать любые значения (некоторые ограничения накладываются требованиями теории относительности). В квантовой механике дело обстоит иначе. Во-первых, иначе определяется само понятие момента импульса, а во-вторых, момент импульса электрона может принимать лишь определенные, дискретные значения. Но если вектор M дискретен, то и его проекция, очевидно, тоже не может быть произвольной.

Итак, подытожим: из строгого математического анализа уравнения Шредингера следует, что у электрона, двигающегося в поле притяжения, должны быть дискретны энергия (E), орбитальный момент импульса ($\vec{M}$) и проекция $\vec{M}$ на произвольно выделенное направление в пространстве (M_z). Эти три величины — E, $\vec{M}$ и M_z — образуют полный набор физических характеристик, необходимых для описания движения электрона в поле ядра.

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Естественно, что если какая-либо величина принимает определенные значения, то часто оказывается удобным не обращаться каждый раз к справочнику за нужной цифрой, а пронумеровать сами значения энергии, момента или проекции момента.

Значение каждой физической величины получит тогда свой номер. Числа, нумерующие эти значения, называются квантовыми и обозначаются буквами n, l и m_l.

Квантовое число n называется главным. Оно определяет энергию электрона ($n=1, 2, 3, 4, 5...$). Так энергия электрона в атоме водорода равна:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2},$$

где m — масса и e — заряд электрона. С увеличением n энергия E_n возрастает (абсолютное значение ее уменьшается).

Квантовое число l называется орбитальным (или побочным), оно определяет орбитальный момент импульса электрона

$$M = \frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)},$$

$l=0, 1, 2, ...$ до $(n-1)$, чаще, однако, используют буквенные обозначения

$$\begin{matrix} l=0, & 1, & 2, & 3, & 4, & 5,... \\ s & p & d & f & g & h \end{matrix}$$

И наконец, квантовое число m_l, называемое магнитным, определяет значения проекции M_z:

$$M_z = \frac{h}{2\pi} m_l,$$

$m_l=0, \pm1, \pm2, ... \pm l$.

Итак, состояние электрона в атоме задается набором трех квантовых чисел, n, l и m_l, которые характеризуют, соответственно, величины E, $\vec{M}$ и M_z. Все три квантовых числа входят в выражение для волновой функции, описывающей движение некоторого электрона в атоме, поэтому часто волновую функцию записывают так: $\psi_{n,l,m_e}(x, y, z)$, например $\psi_{3,2,-1}$, т. е. состояние электрона характеризуется набором квантовых чисел $n=3$, $l=2(d)$ и $m_l=-1$.

При качественном рассмотрении особенно важны числа n и l, так как они позволяют различать электронные облака по форме и размерам. Приведем два примера:

1) $l=0$ (s-состояние). Электронное облако сферически симметрично, и электронная плотность распределяется вокруг ядра шаровыми слоями. Вообще говоря, таких слоев, точнее, изовероятностных поверхностей будет бесконечное множество, но для простоты можно принять во внимание только одну сферу, соответствующую изовероятностной поверхности максимальной вероятности. Этим приемом мы будем пользоваться и в дальнейшем, при рассмотрении электронных облаков другой, несферической формы. Именно эти изовероятностные поверхности максимальной вероятности и приводятся, как правило, в школьных учебниках, пособиях, а также и в научной литературе.

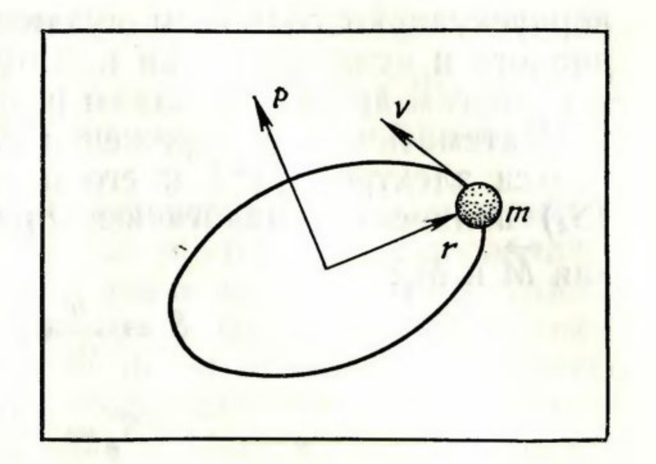


Рис. 43. Момент импульса для кругового движения в классической механике.

В основном ($1s$) состоянии атома водорода максимум электронной плотности находится на расстоянии 0,0529 нм от ядра, что равно радиусу первой боровской орбиты. Однако, согласно теории Бора, электрон в атоме водорода (в его основном состоянии) только на этом расстоянии от ядра и мог находиться, тогда как в квантовой механике это расстояние лишь наиболее вероятно;

2) $l=1$ (p-состояние). Эти облака (их три, они отличаются друг от друга ориентацией в пространстве) характеризуются осевой симметрией. Изовероятностные поверхности p-типа, отвечающие максимальной вероятности, показаны на рисунке 42. Размеры электронных облаков данной формы зависят от значения n; чем больше n, тем больше облако.

ЭЛЕКТРОННОЕ ВЕРЕТЕНО

Уравнение Шредингера описывает состояния электрона, движущегося в трехмерном пространстве, что находит свое отражение в описании электронного движения в атоме с помощью трех квантовых чисел. Но если исходить из уравнения, учитывающего требования теории относительности, в которой три пространственные координаты (x, y, z) и время t считаются совершенно равноправными, то оказывается необходимым принять во внимание наличие у электрона еще одной характеристики движения, на этот раз движения заряда внутри самого электрона. Эта характеристика называется спином от англ. to spin — прясть, плести, крутить(ся), вертеть(ся).

Спин — это собственный момент импульса электрона, не связанный с его движением в трехмерном пространстве.

Иногда с целью наглядной иллюстрации понятия электронного спина, электрон уподобляют вращающемуся вокруг своей оси заряженному шарику. Надо признать, что это крайне грубая аналогия, ибо электрон даже отдаленно не напоминает шарик. Понятие спина (как, кстати, и понятие электрона, наделенного

корпускулярно волновым дуализмом) не имеет классического аналога и психологически к нему приходится «привыкать», как и к многим другим понятиям и представлениям физики.

Математические выражения для собственного момента импульса электрона (S) и его проекции на произвольную ось z (S_z) полностью аналогичны приведенным выше выражениям для $\vec{M}$ и M_z:

$$S = \frac{h}{2\pi}\sqrt{s(s+1)}$$

$$S_z = \frac{h}{2\pi}\, m_s,$$

где квантовые числа спина электрона (s) и его проекции (m_s) могут принимать только значения: $s=\frac{1}{2}$ и $m_s=\pm\frac{1}{2}$, так что

$$S = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} = \left(\sqrt{3}/2\right)\frac{h}{2\pi}$$

$$S_z = \pm\left(^1/_2\right)\frac{h}{2\pi}$$

Величина $h/2\pi$ служит единицей измерения ряда физических величин в квантовой механике. В этих единицах спиновый момент электрона, или, короче, его спин, равен $\sqrt{3}/2$, а соответствующее спиновое квантовое число $s=\frac{1}{2}$. Поэтому столь часто встречаемое выражение «спин электрона может быть равен $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$» не следует понимать буквально, речь в этом случае идет о проекции спина. Часто используют также другую терминологию: «электроны со спинами вверх и вниз», чему отвечают значения m_s, соответственно, $+\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2}$ и наглядные обозначения «↑» и «↓».

Таким образом, полное описание состояния электрона в атоме водорода (далее мы поясним смысл такого ограничения) осуществляется с помощью набора из четырех квантовых чисел n, l, m_l и m_s.

КОГДА ЭЛЕКТРОНОВ МНОГО

Все, что выше говорилось о квантовых числах, строго говоря, относится только к одноэлектронным атомным системам — атому водорода, ионам He^+, Li^{++} и т. д. Многоэлектронный атом требует более сложного описания, так как в нем реализуются различные типы взаимодействий, важнейшие из которых — электростатическое притяжение электронов к ядру и отталкивание их друг от друга (последнее, разумеется, отсутствует в одноэлектронных системах).

Волновая функция N-электронного атома ($N>1$) зависит от пространственных координат $\vec{r}=\vec{r}(x, y, z)$ атомных электронов и их спинов Ψ ($\vec{r}_1,\sigma_1$; $\vec{r}_2\sigma_2$; ...,$\vec{r}_N,\sigma_N$) (σ — величина, описывающая электронные спины).

Квадрат этой функции определяет вероятность одновременного нахождения электронов в определенных точках околоядерного пространства с определенным значением проекции спина. Подчеркнем, что эта функция описывает состояния всех электронов атома, тогда как каждому из них в отдельности сопоставить «свои» волновые функции и соответственно «свои» наборы квантовых чисел, строго говоря, нельзя. Иными словами, нельзя описать движение какого-нибудь одного электрона многоэлектронной системы, считая его независимым от движения других. Подобная «индивидуализация» электронов невозможна из-за того, что межэлектронное отталкивание нельзя (строго говоря!) считать пренебрежимо малым по сравнению с притяжением электронов к ядру. Это — строго говоря!

Но практически точно решить уравнение Шредингера для систем с двумя и более электронами и получить тем самым точную волновую функцию, описывающую поведение всей электронной оболочки, до сих пор не удалось. Поэтому для описания многоэлектронных систем приходится применять те или иные приближения, из которых наиболее распространенным является **одноэлектронное** (или, другое название, орбитальное). В этом приближении взаимодействие электронов считается достаточно слабым, так что каждый электрон сохраняет свою индивидуальность, свою квазинезависимость от других электронов. Тогда ему можно приписать свою одноэлектронную, волновую функцию, называемую орбиталью. А так как каждая волновая функция электрона в атоме характеризуется набором квантовых чисел, то каждой орбитали можно сопоставить определенные значения этих чисел[1].

Далее, каждому электрону в рамках одноэлектронного приближения можно сопоставить некоторую энергию ε; ее называют орбитальной. Орбитальные энергии в многоэлектронных атомах зависят от двух квантовых чисел n и l, поэтому их обозначают также ε_{nl} и орбитали называют по значению этих двух чисел, например $1s$-, $2s$-, $2p$-АО и т. д.

Для наглядности АО часто обозначают квадратиками (энергетическими ячейками), например:

1s=АО: □ 2p=АО: □□□ и т. д.

[1] Если одноэлектронная функция атома включает полный набор квантовых чисел (n, l, m_l и m_s), то она называется атомной спин-орбиталью, если спин нас не интересует, то говорят просто: атомная орбиталь (АО). В дальнейшем мы будем иметь в виду именно АО.

Блок из трех ячеек символизирует три 2*p*-АО, электронные облака которых отличаются только ориентацией в пространстве.

Важнейшим понятием в теории атомов является понятие «электронная конфигурация». Она характеризует распределение электронов по орбиталям (или, в наглядном изображении, по ячейкам). Например, электронная конфигурация атома углерода в основном состоянии:

$1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ или

1s ↑↓
2s ↑↓
2p ↑ ↑

Вообще говоря, электронное состояние атома представляет собой смесь, отвечающую различным электронным конфигурациям. Так, для нейтральных атомов и ионов переходных элементов четвертого периода сильно проявляется эффект «наложения» («суперпозиции») конфигураций $[Ar]3d^n4s^2$ и $[Ar]3d^{n+1}4s^1$. Такая неоднозначность в приписывании атому электронной конфигурации является платой за введение одноэлектронного приближения.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Объяснение физического смысла периодической системы представляет собой одно из важнейших достижений квантовой механики в химии. Для понимания природы периодичности необходимо иметь в виду следующее:

— сходство физико-химических свойств атомов обусловлено сходством их электронных конфигураций, причем в первую очередь важно сходство в распределении электронов по внешним, валентным АО (сравни: C: $1s^22s^22p^2$, Si: $1s^22s^22p^63s^23p^2$ и т. д.);

— заполнение АО происходит в порядке возрастания их энергий, что ориентировочно может быть выражено следующей последовательностью: $1s<2s<2p<3s<3p<4s\approx3d<4p<5s\approx\approx4d<5p<6s\approx5d\approx4f<6p<7s<...$ Эта последовательность справедлива только для нейтральных многоэлектронных атомов, находящихся в основном состоянии;

— заполнение АО происходит в соответствии с принципом Паули, согласно которому каждая АО (каждая ячейка) может быть заселена не более чем двумя электронами, причем в случае двукратно заселенной орбитали электроны должны иметь противоположные спины.

Здесь уместно еще раз остановиться на терминологии. Электроны, обладающие одним и тем же значением *n*, образуют электронные слои (слои с $n=1$, 2, 3, 4... часто обозначают буквами *K, L, M, N*...). Слои, в свою очередь, построены из

2p-оболочка
$2p_x, 2p_y, 2p_z$-АО
L-слой (n=2)
2s-оболочка
2s-АО
1s-оболочка
K-слой (n=1)
1s-АО

Рис. 44. К взаимосвязи понятий «атомная орбиталь», «оболочка» и «слой».

оболочек, заполненных электронами с одинаковым значением числа *l* (их еще называют *nl*-оболочками). На рисунке 44 показана взаимосвязь между понятиями «орбиталь» (ячейка), «оболочка» и «слой».

Каждый *n*-й период открывается элементом, у которого начинает заполняться АО с главным квантовым числом *n*, т. е. *n*-й слой, что всегда соответствует *ns*-оболочке. Таким образом, каждый период открывается щелочным металлом с валентной электронной конфигурацией: ns^1. Завершается *n*-й период элементами, у которых наружные оболочки полностью заполнены. В первом периоде это соответствует конфигурации He: $1s^2$, во всех остальных — $ns^2\ np^6$.

Кроме того, элементы делят на **переходные** и **непереходные**. Последние образуют главные подгруппы, а первые — дополнительные. К непереходным относят *ns*- и *np*-элементы, т. е. элементы, у которых заполняются *ns*- и *np*-АО. Переходными называются элементы, в атомах которых происходит заполнение $(n-1)d$- или $(n-2)f$-оболочек.

Примером *d*-элементов могут служить 3*d*-элементы IV периода — от Sc до Zn.

К *f*-элементам относятся лантаноиды (заполняется 4*f*-оболочка) и актиноиды (заполняется 5*f*-оболочка).

Номер группы, к которой относится химический элемент, равен числу наружных электронов его атома. Под наружными электронами понимают: у элементов главных подгрупп — электроны, заселяющие оболочки сверх конфигурации благородных газов; у элементов дополнительных подгрупп — сверх оболочки из десяти $(n-1)d$-электронов.

Обычно при знакомстве с периодической системой учащиеся спрашивают: «Почему в IV периоде начинает заполняться $4s$-АО при наличии незаселенных $3d$-орбиталей?»

Как правило, на этот вопрос отвечают так: «опережающее» заполнение $4s$-орбиталей объясняется тем, что в силу ряда причин (характер распределения электронной плотности, эффективные размеры соответствующих электронных облаков и т. д.) энергия $4s$-АО оказывается ниже энергии $3d$-АО, т. е. $\varepsilon_{4s} < \varepsilon_{3d}$.

Иными словами, полагают, что порядок **заполнения** орбиталей **всецело обусловлен порядком возрастания их энергий** (ε_{nl}). Но тогда возникает другой — и уже действительно непреодолимый в рамках общепринятой интерпретации периодичности — вопрос: если приведенное объяснение верно, то почему, скажем, у Sc, где $\varepsilon_{4s} > \varepsilon_{3d}$, два электрона, заселяющие $4s$-АО, не падают на нижележащий $3d$-уровень, благо и места им там предостаточно?

Неясности исчезают, если учесть, что в действительности конфигурация определяется не относительными энергиями орбиталей (хотя и это играет роль), а требованием минимума полной электронной энергии атома ($E_{\text{полн.}}$). Реализуется та конфигурация, которой соответствует наименьшее значение $E_{\text{полн.}}$.

Но разве энергия всей электронной оболочки не равна сумме энергий отдельных электронов? В том-то и дело, что нет, так как $E_{\text{полн.}}$, кроме суммы одноэлектронных (орбитальных) энергий, включает в себя некое слагаемое, которое на несколько порядков больше по абсолютному значению вышеупомянутой суммы и которое представляет собой энергию межэлектронного взаимодействия, а также характеризует ряд специфических квантовых эффектов. Поэтому основному состоянию атома не всегда отвечает максимальная заселенность нижних атомных орбиталей.

Так, атом K имеет конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, а не $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ вовсе не потому, что $\varepsilon_{4s} < \varepsilon_{3d}$, а потому, что первой конфигурации соответствует $E_{\text{полн.}}$ меньше, чем любой другой.

И все-таки один, но крайне важный для понимания физической сути периодической системы, вопрос остается: почему минимум полной электронной энергии имеет место для таких конфигураций, которые обеспечивают периодическое повторение физико-химических свойств элементов?

Убедительного ответа на этот вопрос еще не дано. В этом смысле можно сказать, что тайну периодичности еще предстоит раскрыть.

Д. Н. Трифонов

У ИСТОКОВ ВЕЛИКИХ ОТКРЫТИЙ

Когда мы задумываемся о судьбах выдающихся научных открытий, то нередко ловим себя на мысли, что нам мало знакома или совсем незнакома их история. Открытие предстает перед нами как бы в готовом, законченном виде. И кажется, так было всегда, и не было ошибок и заблуждений, не было романтики поисков и творческих взлетов. Мы видим лишь прозаическую, практическую сторону открытия. Между тем каждое крупное открытие имеет большую и подчас волнующую предысторию. Пятнадцать лет вызревала у Д. И. Менделеева мысль о периодичности свойств химических элементов, прежде чем смогла воплотиться в конкретное открытие периодического закона. И это открытие стало национальной гордостью нашей науки.

И было другое открытие — одно из величайших в истории всех времен и народов — открытие, коренным образом перевернувшее веками слагавшиеся представления о строении материи. Это открытие явления радиоактивности. Как свидетельствуют все учебники и энциклопедии, оно свершилось 1 марта 1896 г. в лаборатории известного французского ученого Анри Антуана Беккереля. И им по праву гордится французская наука, как мы гордимся великим открытием Д. И. Менделеева.

Но погожее парижское утро 1 марта лишь подвело окончательный итог длинной цепочке исканий и размышлений, начало которой не так-то просто определить. В истории науки часто очень нелегко найти истоки открытий. Однако мы попытаемся это сделать и перенесемся с вами мысленно в Италию середины 30-х годов прошлого века.

...Профессор физики, член Парижской Академии наук Антуан Сезар Беккерель, дед Анри Беккереля, слыл в среде своих коллег человеком серьезным и нелюдимым. Он любил прогулки в одиночестве. Июльскими ночами 1835 г. Антуан Беккерель часами простаивал на набережной Венеции, любуясь изумительным по красоте свечением Адриатического моря. Суеверные люди видели в этом свечении проявление таинственных сил. Естествоиспытатель А. Беккерель знал, что это свечение объясняется присутствием в морской воде огромного количества простейших одноклеточных организмов — ночесветок. Он знал, что это явление холодного свечения называется в науке фосфоресценцией. Ему было известно, что таким свойством обладают многие организмы и вещества — насекомые, древесные гнилушки, многие кристаллы и стекла, если они предварительно находились на ярком свету. В темноте они продолжали светиться.

Но каков механизм фосфоресценции, Антуан Беккерель не знал. Видимо, в те очаровательные венецианские ночи пришла

ему в голову идея посвятить свою научную деятельность изучению холодного свечения. Целиком отдаться этой проблеме ему не пришлось: не хватало времени, да и многое было начато в других направлениях, и не хотелось бросать исследования на полпути. И все же изучение фосфоресценции стало любимым делом Антуана Беккереля. Подрастал сын Эдмонд. В возрасте 18 лет он переступил порог отцовской лаборатории в качестве ассистента — и первое научное поручение отца касалось исследования фосфоресценции. Эдмонд увлекся интересной проблемой, и все поражались его трудолюбию и целеустремленности. Впрочем, умение без остатка отдавать все силы науке было фамильной чертой Беккерелей.

Спустя несколько лет научный мир говорил об Эдмонде Беккереле как об одном из крупнейших знатоков фосфоресценции. Он впервые дал описание фосфоресцирующих веществ и для многих из них определил условия, при которых они светятся. Его перу принадлежит первая монография, посвященная явлению фосфоресценции. «Свет, его причины и действие» — так называлась она. Эту книгу он подарил своему сыну Анри, когда тот достиг совершеннолетия, как бы передав ему своеобразную эстафетную палочку науки.

Итак, третий из научной династии Беккерелей принялся за изучение фосфоресценции. Дед и отец сделали многое, но холодное свечение таило в себе немало загадок. Первая самостоятельная работа Анри оказалась поистине символичной. Отец посоветовал ему изучить свечение двойной сернокислой соли урана и калия — урановых квасцов — одного из наиболее сильно фосфоресцирующих веществ. Пройдет четверть века, и это удивительное соединение принесет Анри мировую известность.

Но причудливы и неожиданны пути истории науки. Имя Ньепса де Сен-Виктора знают ныне лишь специалисты по истории фотографии. В конце 60-х годов прошлого века его слышали также немногие, но эти немногие были не кем-нибудь, а членами Парижской Академии наук. В одном из своих экспериментов он показал: в случае, если фотопластинка соприкасается с солью урана, помещенной в герметически закрытый футляр из жести, серебряная соль разлагается в полнейшей темноте очень быстро. Так быстро, как если бы она подвергалась действию света. Почему соль урана оказывает такое магическое действие? Объяснения Сен-Виктора были слишком маловразумительными. Его терпеливые слушатели пропустили их мимо ушей. И постепенно работы исследователя, да и само его имя стали покрываться пеленой забвения.

А ведь в конце 1868 г. Ньепс де Сен-Виктор фактически впервые наблюдал явление радиоактивности. Лучи, испускаемые ураном, засвечивали фотопластинку — вот в чем состояло

объяснение его загадочного опыта. Только такое объяснение смогли дать ученые будущих поколений. В те времена наука еще не созрела для понимания нового явления, а само понятие «лучи» сводилось для нее к обычным световым лучам. Открытие радиоактивности родилось, чтобы умереть почти на три десятилетия.

Несколько событий в науке, совершившихся после работ Сен-Виктора, прямо или косвенно способствовали действительному открытию радиоактивности. Английский ученый Уильям Крукс, пропуская электрический разряд через трубку с разреженным воздухом, обнаружил новый вид лучей, которые он назвал катодными. Так началась в физике эпоха излучений.

И вот новое действующее лицо появляется в нашем очерке. Вильгельм Конрад Рентген, профессор Вюрцбургского университета в Германии. Как и многие другие ученые, он изучал катодные лучи. Однажды Рентген проводил опыт в темноте. Когда он включил газоразрядную трубку, то с удивлением заметил, что листок бумаги, лежавший неподалеку от трубки, начал светиться. Случайно оказавшийся листок был пропитан сильно фосфоресцирующим веществом — платиносинеродистой солью бария. «Этому явлению, — подумал К. Рентген, — можно дать только одно объяснение. Оно должно вызываться новым видом лучей».

С этого момента мир как бы перестал существовать для ученого. Таинственные лучи всецело завладели его вниманием. Сутками не покидал он лаборатории. И открытия, одно другого неожиданнее, рождались чуть ли не каждый день. Оказалось, что новые лучи обладают невиданной, не сравнимой ни с чем проникающей мощью. Они легко проходили через толстые слои бумаги, дерева и тканей. Металлические пластинки внушительной толщины не являлись для них препятствием. Лучи засвечивали фотопластинки и заставляли светиться многие фосфоресцирующие вещества. Но лучи не были лучами света, потому что они не отражались и не преломлялись. К. Рентген сначала не мог объяснить их природу, — это сделали позднее другие ученые. К. Рентген лишь скромно назвал их икс-лучами. Теперь весь мир именует их рентгеновскими, а их практическое значение известно каждому.

Такой научной сенсацией закончился 1895 год. А 20 января 1896 г. французский математик и физик Анри Пуанкаре, тезка и друг Анри Беккереля, сделал обзорный доклад о свойствах рентгеновских лучей. После доклада А. Пуанкаре и А. Беккерель долго беседовали. На этот раз они обсуждали свойства рентгеновских лучей вызывать свечение фосфоресцирующих веществ.

— Послушай, Анри,— сказал Пуанкаре своему другу, когда беседа подходила к концу, — если фосфоресценция вызывается

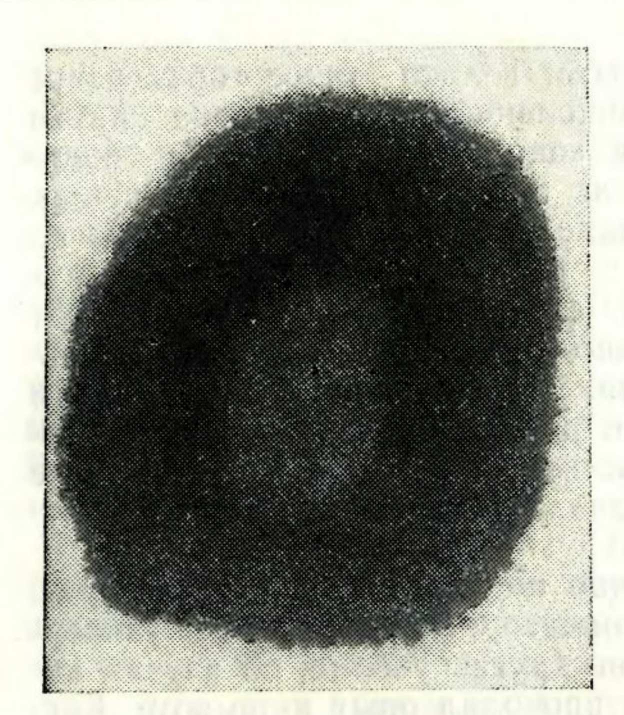
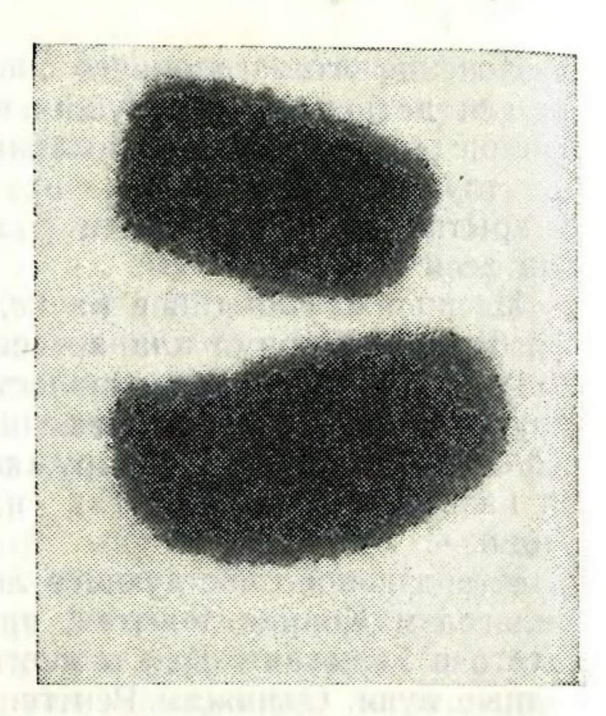



Рис. 45. Первые фотографии, относящиеся к открытию радиоактивности.

рентгеновскими лучами, то не может ли быть и другого явления...

— Ты хочешь сказать, — прервал его Беккерель, — что при фосфоресценции испускаются рентгеновские лучи?

— Именно так! — воскликнул Пуанкаре.

Беккерель задумался.

Нет, мне пока это не приходило в голову...

— Тогда почему бы тебе не попытаться выяснить этот вопрос? — сказал Пуанкаре. — Ведь ты, Анри, лучше всех разбираешься в загадках фосфоресценции!

...Оказывается, что как будто Анри Пуанкаре прав: силуэты фосфоресцирующих веществ, обернутых в плотную непрозрачную бумагу, проявляются на фотопластинках. Но слишком неясны и размыты были эти силуэты. Быть может, ошибка?

«Что же, — думал Беккерель, — возьмем какое-нибудь вещество, отличающееся сильной фосфоресценцией. Какое? Ну, конечно, двойную сернокислую соль урана и калия...»

Он достал из банки несколько кристалликов соли и положил их на фотопластинку, завернутую в двойной слой плотной черной бумаги, и выставил этот нехитрый экспериментальный объект на яркий солнечный свет. Спустя некоторое время он проявил пластинку, но обнаружил, что она мало потускнела. А. Беккерель видоизменил опыт. Теперь он положил поверх обернутой бумагой пластинки узорчатую металлическую фигуру, а на нее насыпал кристаллы урановой соли. Теперь ученый мог торжествовать. На проявленной фотопластинке он обнаружил отчетливый силуэт металлической фигуры...

В радостном возбуждении пришел он на заседание Парижской академии 24 февраля. «Ты был прав, Анри! — воскликнул он, увидя Пуанкаре. — Урановая соль действительно испускает лучи, подобные рентгеновским. Они легко проходят через черную бумагу и засвечивают фотопластинку...». И продемонстрировал негатив с силуэтом металлической фигуры.

26 февраля А. Беккерель стал повторять свои опыты. Но, увы, досадное обстоятельство: конец февраля в Париже выдался пасмурным. А без солнечного света кристаллы урановой соли не фосфоресцировали. И А. Беккерелю ничего не оставалось делать, как спрятать подготовленные для эксперимента пластинки с кристаллами соли в ящик стола. Только 1 марта ветер разогнал облака.

Как педантичный исследователь, А. Беккерель решил проявить пластинки, которые 2 дня пролежали в ящике стола. То была не случайная прихоть, но тонкая интуиция ученого. Четкие силуэты образцов соли резко обозначились на фотопластинке. Но ведь урановая соль, находясь в темноте, не фосфоресцировала. Следовательно, она сама по себе испускает какое-то неведомое излучение. Оно, подобно лучам Рентгена, проходило через плотную черную бумагу и засвечивало фотопластинку. Уже на следующий день А. Беккерель докладывает о своем наблюдении в Парижской Академии наук. Как всегда, он осторожен. Он лишь отрицает связь между фосфоресценцией и испусканием рентгеновских лучей.

Неведомое поражало с каждым днем все больше. Проникающая способность новых лучей оказалась сильнее, чем у рентгеновских. Факт очень интересный, но не это волновало Беккереля теперь. Почему двойная сернокислая соль урана и калия испускает лучи? Только она обладает такой уникальной способностью или другие соли урана тоже?

Десятки соединений урана испытывает А. Беккерель — и всякий раз убеждается, что они засвечивают фотопластинку. Наконец он достает образец металлического урана и делает вывод: чистый уран особенно сильно испускает новый вид лучей. Что ж, теперь им можно дать название. Ученый называет их урановыми. Так обнаруживается удивительное свойство у самого последнего, самого тяжелого элемента периодической системы Менделеева.

Слово «радиоактивность», обозначающее открытое А. Беккерелем «явление», еще не произнесено. Его произнесет в 1898 г. самая выдающаяся из ученых-женщин всех времен и народов Мария Склодовская-Кюри, которой А. Беккерель передал эстафету своих исследований. Это слово происходит от латинского слова «радиус», что означает «луч». Химические элементы, обладающие свойством радиоактивности, стали называть радиоактивными.

Оказалось, что радиоактивным является не только уран, но и его ближайший сосед по периодической системе — торий. За-

тем в течение нескольких лет были открыты новые радиоактивные элементы — полоний, радий, актиний и радон. Они все нашли свои места в таблице Д. И. Менделеева.

Радиоактивность явилась таким научным открытием, которое перевернуло научные представления о строении и свойствах материи. Издавна атом считали неделимым, а химические элементы — неизменными. Теперь же выяснилось, что в процессе радиоактивного распада элементы могут превращаться друг в друга. Ученые доказали, что радиоактивные излучения могут быть трех типов: это α-лучи, представляющие собой ядра атомов элемента гелия; β-лучи, состоящие из потока электронов, и, наконец, γ-лучи, которые по своей природе подобны рентгеновским, но отличаются от них еще большей проникающей способностью. Именно γ-лучи засвечивали фотопластинки в опытах А. Беккереля.

Радиоактивность оказалась своеобразным ключом к новым великим открытиям — созданию модели атома, объяснению физического смысла периодического закона, овладению атомной энергией. И будущие исследования радиоактивности, несомненно, приведут к величайшим достижениям науки.

А. Н. Кривомазов

ОТКРЫТИЕ ИЗОТОПОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

В январе—феврале 1913 г. научный мир облетела сенсация. Были опубликованы четыре научные статьи, авторы которых настойчиво утверждали: в каждую клетку конца периодической системы нужно поместить несколько радиоэлементов[1]. И не просто несколько, а только химически неотделимые радиоэлементы, несмотря на то, что атомная масса и физические свойства этих радиоэлементов были различны. Английский химик Фредерик Содди (1877—1956), которого за это открытие наградили в 1921 г. Нобелевской премией по химии, предложил называть такие химически неотделимые радиоэлементы изотопами. В переводе с греческого это короткое слово буквально означает «одинаково местные». Следовательно, изотопы данного элемента должны занимать в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева одно место.

Первоначально явление изотопии было установлено для радиоактивных элементов от полония до урана, т. е. для самых тяжелых элементов периодической системы. Но в том же 1913 г. соотечественник Фредерика Содди, выдающийся физик Джозеф Джон Томсон (1856—1940), доказал, что и стабильные

[1] К 1913 г. учеными разных стран было открыто около 40 радиоэлементов (впоследствии названных изотопами), самым тяжелым среди которых был уран, самым легким — свинец. В периодической системе в то время между свинцом и ураном пустовало только 7 клеток.



Рис. 46. Ирен и Фредерик Жолио-Кюри в лаборатории.

элементы могут иметь изотопы! С помощью тонких экспериментов с каналовыми лучами Дж. Томсон обнаружил изотопию неона, расположенного в начале таблицы Д. И. Менделеева. А вскоре ученик Томсона, крупный английский физик Фрэнсис Уильям Астон (1877—1945), разработал чувствительный и надежный метод электромагнитного разделения изотопов — масс-спектрографический метод. С помощью масс-спектрографа Ф. Астон «обошел» всю периодическую систему в поисках изотопов у других элементов. И что же? Ученый обнаружил явление изотопии почти у всех известных химических элементов. За открытие изотопов у многих стабильных элементов Ф. Астон был награжден Нобелевской премией по химии в 1922 г.

Прошло 10 лет. В 1932 г. был открыт нейтрон — одна из главных элементарных частиц. В 1934 г. французские физики Ирен и Фредерик Жолио-Кюри открыли явление искусственной радиоактивности и наблюдали новый вид радиоактивных превращений — позитронный, или β^+-распад. Опыты французских ученых были повторены в лабораториях всего мира: отовсюду в печать поступали подтверждения правоты супругов Жолио-Кюри, которым за это открытие Шведская Академия наук присудила в 1935 г. Нобелевскую премию по химии. Наибольший размах изучение искусственной радиоактивности приняло в Италии, где группа увлеченных молодых физиков под руководством Энрико Ферми (1901—1954) облучала потоками нейтронов многие элементы периодической системы и обнаружила появление радиоактивных атомов этих же элементов; тем самым были открыты искусственные радиоактивные изотопы прежде стабильных элементов. За это открытие ядерных реакций, ведущих к созданию искусственных изотопов, Энрико Ферми был награжден в 1938 г. Нобелевской премией. Однако подлинное объяснение явление искусственной радиоактивности получило не сразу, хотя многие исследователи догадывались, что причина изотопии кроется в различном строении ядер атомов данного элемента.

Как же объясняет явление изотопии современная физика?

Почему же у этих химических близнецов так несхожи физические свойства?

Начнем с определений. Изотопами называются разновидности атомов химического элемента, имеющие различные массовые числа A, но обладающие одинаковым зарядом ядра Z. В ядрах изотопов одного элемента содержится всегда равное число протонов (Z), а число ядерных нейтронов $A-Z=N$ может меняться в небольших пределах в зависимости от массового числа.

Самый обычный свинец, из которого так легко можно отлить фигурки или грузило для удочки, имеет несколько изотопов. В ядрах изотопов свинца всегда 82 протона ($Z=82$), а вот число нейтронов может меняться: атомы свинца с массовым числом 206 имеют 124 нейтрона, с массовым числом 207 — 125 нейтронов, и так далее.

Изотопы данного химического элемента всегда отличаются друг от друга атомной массой, составом ядра и ядерно-физи-

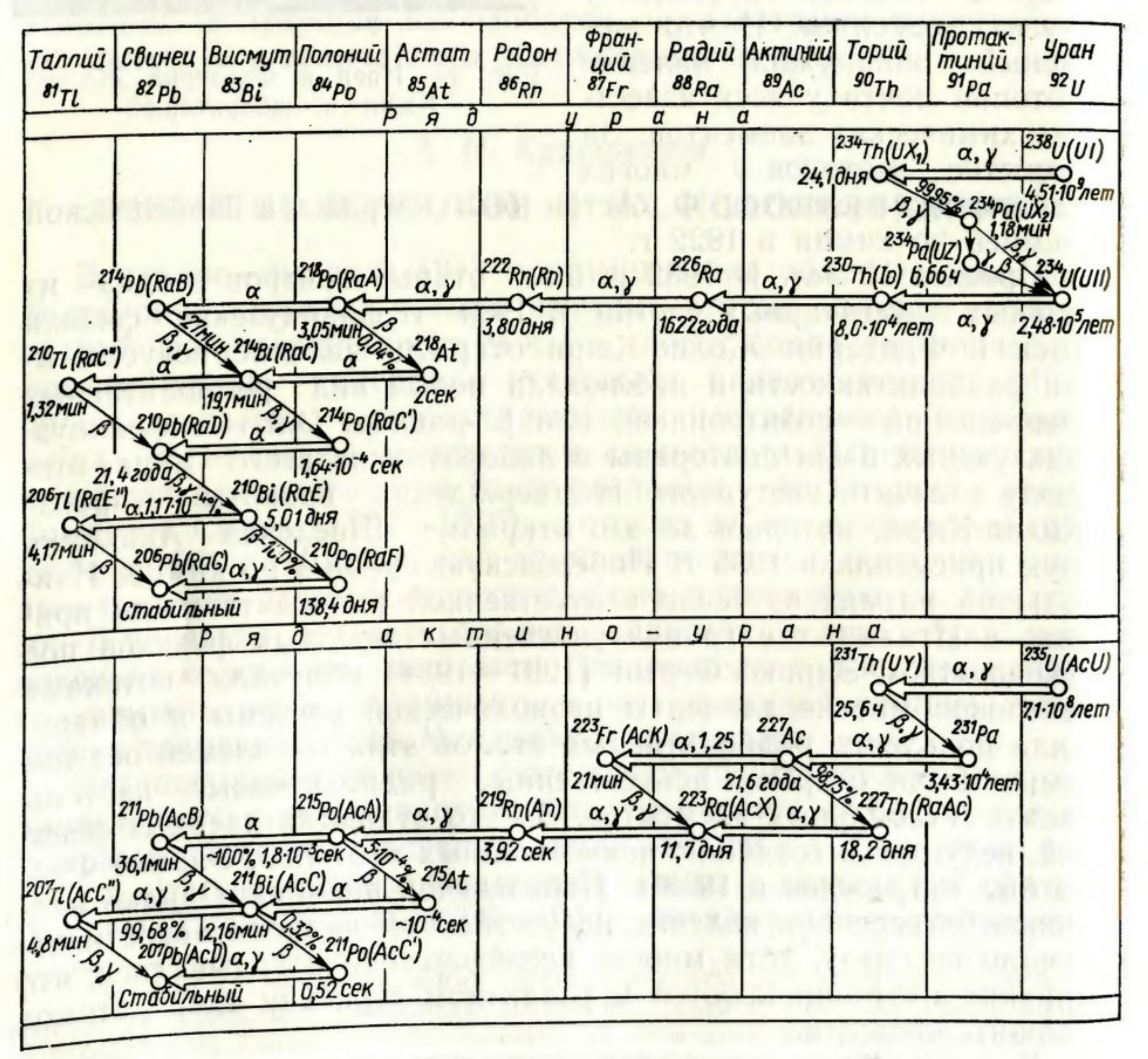


Рис. 47. Естественные радиоактивные ряды.

ческими свойствами, но все они имеют равный заряд ядра и одинаковое строение электронной оболочки атома, следовательно, химические свойства и зависящие от электронной оболочки физические свойства (например, оптический спектр) у них почти тождественны. Например, оба изотопа водорода — протий, имеющий в своем ядре один нейтрон, и дейтерий, имеющий в ядре два нейтрона, при возбуждении испускают одинаковые оптические спектры, но точки плавления и кипения у этих изотопов и их соединений различны. Поэтому, чтобы подчеркнуть их полное химическое тождество, все изотопы данного химического элемента обозначают символом этого элемента, причем вверху слева от символа помещают массовое число A, внизу слева — порядковый номер Z, а вверху справа — число ядерных нейтронов N:

$$^{114}_{50}Sn^{64},\ ^{208}_{82}Pb^{226},\ ^{4}_{2}He^{2},\ ^{16}_{8}O^{8}$$

Поскольку символ элемента всегда однозначно отражает заряд ядра атома (который численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе), а число ядерных нейтронов легко вычислить ($N=A-Z$), то порядковый номер и число нейтронов часто не указывают. Так, изотопы олова мы можем теперь обозначить проще:

$$Sn\ (Z=50)$$

$$^{112}Sn,\ ^{114}Sn,\ ^{115}Sn,\ ^{116}Sn,\ ^{117}Sn,\ ^{118}Sn,\ ^{119}Sn,\ ^{122}Sn$$

В настоящее время в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева размещены 107 элементов. Для каждого из них известны изотопы. Их число колеблется от единицы до нескольких десятков. Так, у водорода известны три изотопа, у алюминия — шесть, у олова — десять, у полония — семь.

Наша Земля с ее океанами, горами, растительным и животным миром содержит только около 350 изотопов для 94 элементов. Используя методы получения искусственных изотопов, ученые получили еще около 1200 радиоактивных ядер уже для 107 элементов. Предполагается, что будет открыто еще (по меньшей мере) столько же изотопов!

Как же ученые разбираются в этом огромном количестве различных ядер? Какие закономерности в свойствах различных изотопов им уже известны? Чтобы понять, чем вызвано такое обилие изотопов при ограниченном числе элементов, нужно рассмотреть свойства ядер.

Ядерный состав и ядерно-физические свойства у всех изотопов различны. Важнейшая характеристика ядра — его устойчивость к радиоактивному распаду. Критерием устойчивости служит отношение числа содержащихся в ядре нейтронов к числу ядерных протонов. Это отношение неодинаково для всех ядер: оно растет с увеличением порядкового номера элемента. Для

гелия оно равно единице, а для последнего стабильного изотопа свинца $^{208}Pb = 1,54$.

В то же время тщательные исследования показали, что у всех стабильных изотопов любого элемента отношение N/Z лежит в строго определенных пределах. Если у ядра отношение N/Z больше или меньше предельных значений, то такое ядро способно к β-распаду. Причем если это соотношение нарушено за счет большего числа нейтронов в ядре, то изотоп будет β^--активным, если же нейтронов в ядре недостаточно, то наблюдается либо β^+-распад, либо K-захват. Можно отметить, что β^+-распад у естественных радиоактивных изотопов отсутствует.

Следующая замечательная закономерность в поведении атомных ядер связана с четностью чисел Z и N. Установлено, что ядра с четным Z имеют больше стабильных изотопов и более распространены в природе, чем ядра с нечетными Z. Наиболее устойчивы ядра с четным Z и четным N (так называемые четно-четные ядра), и, наоборот, наименее устойчивы ядра с нечетным Z и нечетным N (нечетно-нечетные ядра). Все эти свойства атомных ядер стали видны ученым уже в первых систематиках изотопов.

Можно ли наглядно представить все найденные изотопы, а также область существования предполагаемых атомных ядер? Да, можно. Для этого ученые используют так называемую нейтронно-протонную диаграмму. Она настолько проста, что начертить ее может каждый, был бы только под рукой справочник по изотопам! По оси ординат откладывают число ядерных нейтронов, по оси абсцисс — число ядерных протонов. Тогда любое существующее или предполагаемое ядро атома на этой диаграмме будет изображено точкой. Стабильные изотопы здесь будут представлены ломаной ступенчатой линией. Ядра, лежащие над этой кривой, способны к β^--распаду. В таких ядрах происходит распад нейтронов n по схеме:

$$n \longrightarrow p + \bar{e} + \tilde{\nu},$$

где $\tilde{\nu}$ — антинейтрино, p — протон, $\bar{e}$ — электрон.

Образующееся новое ядро принадлежит элементу, который занимает в периодической системе одну клетку вправо от родоначального β^--активного элемента, т. е. заряд нового ядра стал больше на единицу. Отметим, что 46% всех изученных ядер подвержено β^--распаду.

Для того чтобы записать реакцию β^--распада, используя химические символы, нужно помнить, что массовые числа у прежнего и нового ядер совпадают, а порядковый номер нового ядра увеличивается на единицу, например:

$$^{3}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He + \beta^-$$

$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + \beta^-$$

$$^{241}_{94}Pu \rightarrow {}^{241}_{95}Am + \beta^-$$

Ядра, лежащие под кривой стабильности, могут испытывать либо K-захват, либо β^+-распад. При K-захвате ядра переходят в область стабильности за счет захвата электрона ядром с ближайшей электронной K- оболочки. Очень редко ядро может захватить электрон со следующей, L-оболочки.

В результате K-захвата один ядерный протон нейтрализуется и превращается в нейтрон. При этом порядковый номер элемента уменьшается на единицу. K-захват характерен для четверти всех радиоактивных ядер, но среди естественных элементов только три изотопа — ^{40}K, ^{138}La, ^{176}Lu — испытывают K-захват.

Если рассматривать K-захват на фоне периодической системы, то мы увидим, что этому превращению подвержены элементы второй половины периодической системы ($Z = 45 \div 105$).

При β^+-распаде около 11% известных изотопов испускают позитрон, т. е. частицу с массой электрона, но единичным положительным зарядом (e^+). Почти все β^+-активные изотопы находятся в первой половине периодической системы ($Z < 45$), т. е. в области сравнительно легких ядер.

Вот как схематически записывается процесс превращения ядерного протона (p) в нейтрон (n):

$$p \rightarrow n + e^+ + \nu,$$

где ν — нейтрино. Как и в случае K-захвата, при β^+-распаде порядковый номер элемента Z уменьшается на единицу. В качестве примера позитронного β^+-распада можно указать на β^+-распад углерода-10:

$$^{10}_{6}C \rightarrow {}^{10}_{5}B + \beta^+$$

Более 10% радиоактивных изотопов подвержены α-распаду. Выбросив α-частицу, которая является ядром гелия, атом теряет 4 единицы массы, одновременно заряд ядра уменьшается на две единицы. Значит, дочернее ядро разместится в периодической системе через одну клетку влево от материнского ядра. В форме закона порядок смещения радиоэлементов в периодической системе сформулировал в декабре 1913 г. Фредерик Содди. Например, для радия последствия α-распада можно записать в виде схемы:

$$^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Rn + \alpha$$

Для наглядности можно выразить α-частицу как ядро гелия $^{4}_{2}He$:

$$^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$$

Нужно отметить, что большинство α-активных изотопов принадлежат элементам конца периодической системы с $Z > 82$.

Внимательное рассмотрение нейтронно-протонной диаграммы позволило обнаружить еще одну важную закономерность в

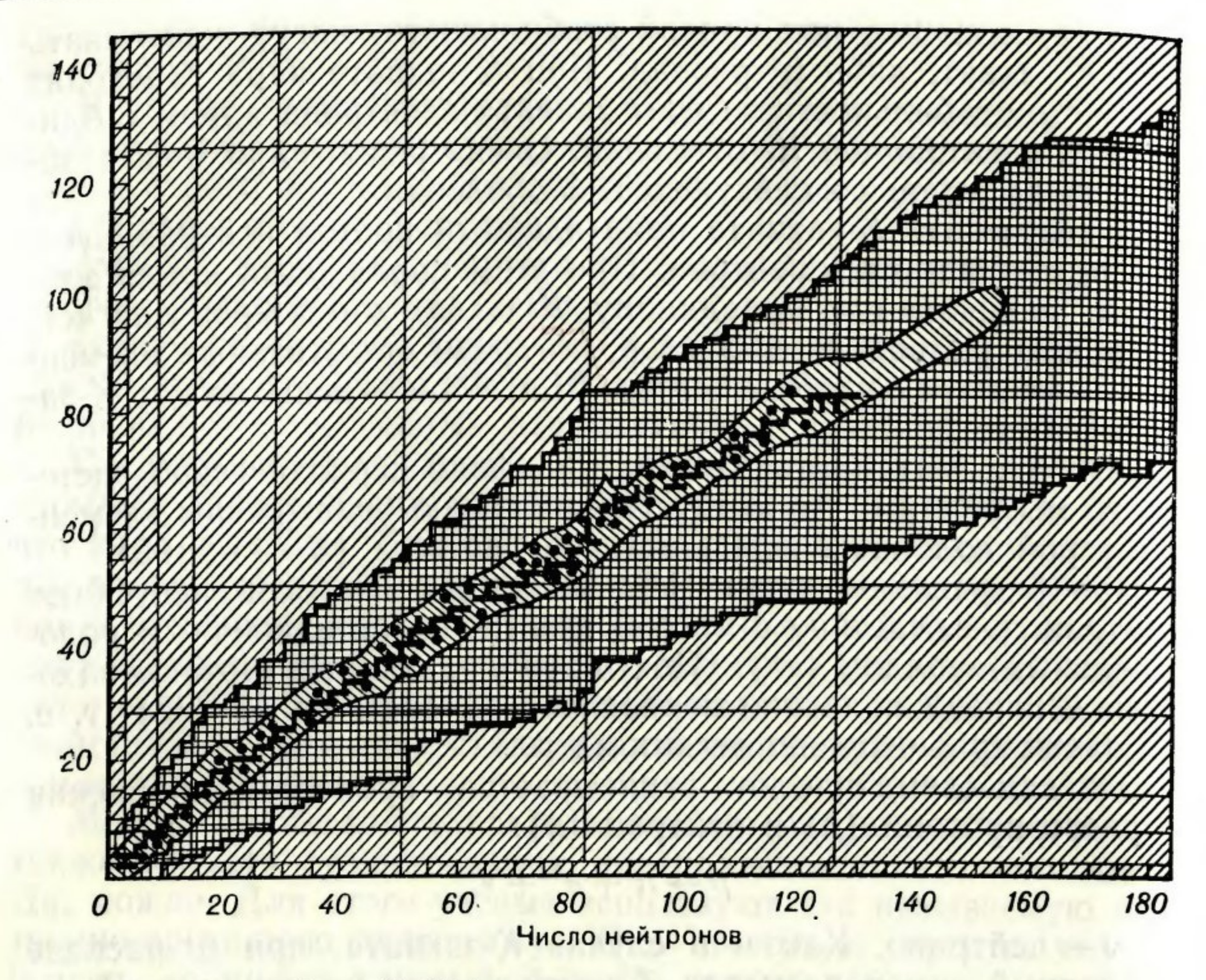


Рис. 48. Нейтронно-протонная диаграмма.

свойствах атомных ядер. При $N=2$, 8, 20, 50, 82, 126 ступеньки ломаной особенно длинны, на них лежит больше ядер, а при $Z=2$, 8, 20, 50, 82 эти ступеньки поднимаются на бо́льшую высоту, «подминая» под себя большее число ядер по сравнению с соседними значениями Z. Эти числа в ядерной физике называются магическими числами. Что же лежит в основе этого явления?

Если мы обратимся к диаграмме распространенности атомных ядер в природе, то убедимся в том, что пики на кривых соответствуют ядрам с этими же числами нейтронов и протонов. Это подтверждается и для изотопной распространенности в метеоритных телах.

Более того, детальное изучение связи между числом нейтронов и протонов в ядре и устойчивостью ядер показало, что наиболее устойчивы ядра, содержащие по 2, 8, 20, 50, 82, 126 нейтронов и по 2, 8, 20, 50, 82 протонов (так называемые дважды магические ядра):

$$^{4}_{2}\mathrm{He},\quad ^{16}_{8}\mathrm{O},\quad ^{40}_{20}\mathrm{Ca},\quad ^{208}_{82}\mathrm{Pb}$$

Эти ядра наиболее часто встречаются в природе. Например, гелий имеет два изотопа, среди них распространенность изотопа гелий-4 приблизительно равна 100%! Среди трех изотопов кислорода наибольшей распространенностью (>99,75%) обладает кислород с массой 16 (его ядро, следовательно, состоит из 8 протонов и 8 нейтронов). Если проанализировать изотопный состав элемента № 20 — кальция, входящего в состав обычного школьного мела, то окажется, что из девяти изотопов кальция наибольшим значением распространенности обладает дважды магическое ядро — кальций-40. Его распространенность среди всех остальных изотопов кальция в природе составляет 96,97%. И наконец, вот каковы значения распространенности у трех стабильных изотопов свинца ($Z=82$):

$$^{206}\mathrm{Pb}—25{,}2\,\%,\quad ^{207}\mathrm{Pb}—22\,\%,\quad ^{208}\mathrm{Pb}—51{,}7\,\%$$

Как видим, распространенность дважды магического ядра наибольшая.

Итак, мы рассмотрели ядра с $Z=2$, 8, 20, 82. Но ядра с $Z=50$ тоже примечательны: у элемента № 50 — олова в природе существует 10 стабильных изотопов! Это рекордное число стабильных изотопов у элемента в периодической системе Д. И Менделеева. Причина этого кроется опять-таки в магическом числе 50.

Что же помогло ученым объяснить существование магических чисел?

Разгадка оказалась в самом атоме, только не в ядре, а в окружающих его электронных оболочках. Мы знаем, что химическая устойчивость инертных газов обусловлена заполненностью их электронных оболочек. Невольно напрашивается смелый вывод, что атомное ядро тоже имеет оболочечную структуру. Построенная на этой гипотезе модель ядра полагает, что близкие по энергии ядерные протоны и нейтроны (которые иначе называются нуклонами) составляют ядерную оболочку, полное заполнение которой приводит к образованию особо устойчивых ядер. То, что магические числа для протонов и нейтронов одинаковы, служит дополнительным аргументом в пользу этой теории.

Итак, в настоящее время известно более 2000 различных ядер, среди которых около 270 стабильны. Ученые полагают, что с течением времени число известных стабильных ядер будет уменьшаться. Почему? Потому, что совершенствование техники эксперимента позволяет ученым обнаружить слабую радиоактивность изотопов, прежде считавшихся стабильными. Число таких изотопов сегодня перевалило за 50. Периоды полураспада (время, за которое число атомов изотопа уменьшается вдвое) этих ядер очень велики: у ^{209}Bi—$2\cdot10^{17}$ лет, у ^{48}Ca — $1\cdot10^{18}$ лет, у ^{50}V — $6\cdot10^{15}$ лет, у ^{184}W — $2{,}5\cdot10^{17}$ лет, у ^{190}Pt — больше $7\cdot10^{11}$ лет.

Существует предположение, что все атомы радиоактивны, только эта радиоактивность у некоторых атомов так мала, что

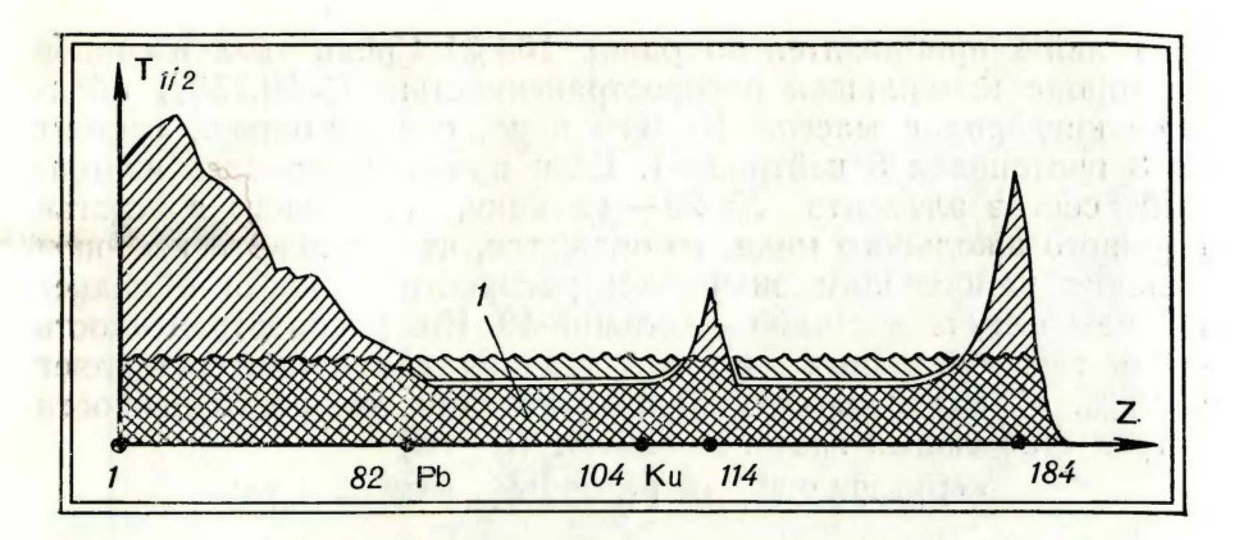


Рис. 49. Море ядерной неустойчивости и острова ядерной стабильности.

экспериментально измерить период их полураспада почти невозможно. Это научное предположение так и называется: гипотеза всеобщей радиоактивности. Следует отметить, что современные специалисты в области ядерной физики имеют больше доводов против этой гипотезы, чем за.

Где же находят различные применения известные изотопы? Бóльшая часть радиоактивных изотопов может быть использована в методе меченых атомов, основы которого были заложены Г. Хевеши и Ф. Панетом в 1914 г. Этот метод состоит в том, что за движением атомов элементов (или их соединений) в различных химических и физических процессах удается проследить с помощью радиоактивных изотопных добавок, используя различия изотопов в радиоактивности, уровень которой регистрируется измерительной аппаратурой. Первые меченые атомы были обнаружены в природе: это знакомые нам изотопы химических элементов. Радиоактивные атомы можно «обнаружить» и даже подсчитать с помощью специальных счетчиков, или детекторов излучений. Если же к исследуемому материалу поднести чувствительную фотопластинку, то радиоактивные атомы оставят на ней свой след, как бы «распишутся» в своем присутствии.

По мнению выдающегося американского химика и физика Глена Теодора Сиборга, возможно, что наибольшая польза, которую человечество извлечет из исследований по атомной энергии, будет связана не с использованием самой атомной энергии, а с широким применением изотопных, так называемых меченых атомов для решения разнообразных научных и технических проблем.

В медицине метод меченых атомов позволяет врачам быстро и точно установить диагноз некоторых сложных заболеваний и назначить пациенту правильное индивидуальное лечение. Например, для выявления опухолей можно использовать изотопы: иод-131, фосфор-32 или золото-198. Что же касается лечения выявленных опухолей, то тут на помощь медикам приходит другой изотоп — бор-10. Оказалось, что введенный в организм бор концентрируется в клетках опухоли в большей степени, чем в окружающей здоровой ткани. После того как в клетках опухоли накопится достаточное количество бора-10, опухоль пронизывают пучком нейтронов. При столкновении с нейтронами ядро бора-10 разлетается на два осколка. Поток этих «короткопробежных» ионов за несколько минут разрушает клетки опухоли.

Добрую службу служат изотопы и геологам. Применение методов, основанных на регистрации естественной или вызванной радиоактивности горных пород, позволяет геологам значительно быстрее (а государству — значительно дешевле) получить информацию об элементном и изотопном составе исследуемых геологических пластов.

В методе естественной радиоактивности горных пород используется способность каждого радиоактивного изотопа излучать только строго определенный, характерный спектр γ-излучения. Такой спектр, подобно паспорту, полностью отражает индивидуальность любого изотопа. Если теперь опустить счетчик γ-излучения в скважину, содержащую смесь радиоактивных изотопов, то мы получим общий спектр — своего рода «паспортный стол» — всех «живущих» в этой скважине радиоизотопов. Сделав соответствующие приборные поправки, по этому спектру можно рассчитать концентрацию определенного изотопа в толще горной породы, сделать вывод — имеет ли эта скважина промышленное значение. Некоторые разновидности этого метода позволяют проводить прямую оценку концентрации урана в рудном теле.

В станкостроительной промышленности в различных аппаратах для γ-дефектоскопии используют в качестве источников γ-излучения кобальт-60, цезий-137, церий-144, европий-155, тулий-170. Компактные и надежные, эти аппараты позволяют быстро выбраковывать детали, имеющие внутри трещины и другие дефекты.

Применение методов радиоизотопии в археологии дало в руки ученых ряд ценнейших, сенсационных историко-научных находок. Речь идет о «радиоуглеродных часах», а точнее, об изотопе углерода ^{14}C. Впервые этот метод был предложен американским физиком В. Либби и благодаря своей простоте и эффективности теперь получил широчайшее распространение. Суть его проста. Под действием космических лучей в верхних слоях атмосферы непрерывно образуется радиоактивный изотоп углерода ^{14}C:

$$^{14}_{7}N + n \rightarrow {}^{14}_{6}C + P$$

В момент своего образования возбужденный ^{14}C соединяется с кислородом, образуя оксид углерода CO_2, который далее, опускаясь в более низкие атмосферные слои, попадает в клетки

растительных и животных организмов, сообщая им свою радиоактивность. Теперь, зная период полураспада ^{14}C и его процентное содержание в организме, можно оценивать возраст любого органического вещества. С помощью радиоуглерода был определен возраст деревянного саркофага из гробницы египетского фараона Сезостриса III. Для этого от драгоценного ложа отщепили маленький кусочек дерева, который «нашептал» сверхчувствительному счетчику свой возраст, 3750 лет! Изумленные историки подтвердили правильность этого результата.

Можно использовать радиоактивные изотопы при работе атомных реакторов, при изготовлении надежных, компактных и долговечных нагревателей.

По-видимому, самое сенсационное использование тепловыделения радиоактивных изотопов имело место в созданной руками советских ученых и инженеров лунной карете — «Луноходе-1». Для того чтобы сложная электронная аппаратура этого автоматического электромобиля функционировала нормально, требовалось не только обеспечить термоизоляцию лунохода, но и его подогрев в ночные часы (напомним, что температура на поверхности Луны в условиях лунной ночи доходит до —130°С). Ведь при очень низких температурах многие конструкционные материалы теряют свою прочность, а электронные приборы перестают работать. Во избежание этих неприятностей конструкторы лунохода предусмотрели необходимость создания специального нагревателя, который представлял собой несколько герметичных ампул с радиоактивными изотопами, окруженных теплообменниками с газовым теплоносителем. Действует нагреватель автоматически. Когда корпус лунохода охлаждается, срабатывает защитная система и по трубопроводам начинает циркулировать горячий теплоноситель. Когда же солнечные лучи вновь нагревают корпус лунохода, защитная система отключается, теплоноситель перестает поступать в трубопроводы, а избыток радиоактивной теплоты свободно выделяется в окружающее пространство. Легкая, надежная и эффективная система!

ГАЛОГЕНЫ

В. А. Волков

СОЛЕРОД [1]

С хлором, вернее, с его соединениями в виде поваренной соли человечество знакомо уже давно. Археологические раскопки свидетельствуют, что в Прикарпатье начали добывать соль несколько десятков тысячелетий назад, на Кавказе — четыре-пять тысяч лет назад, в горах Пенджаба (Индия) — более трех тысяч лет назад. Издавна был известен способ получения поваренной соли из морской воды. Красочное описание добычи каменной соли в Ливии содержится в сочинениях греческого историка Геродота (V в. до н. э.).

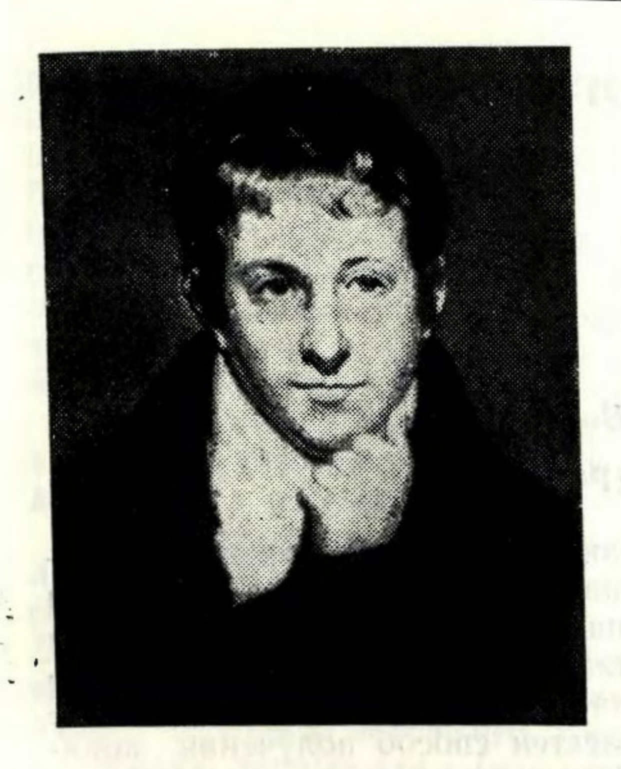
В свободном состоянии хлор впервые был получен лишь в 1774 г. шведским химиком Карлом Вильгельмом Шееле (1742—1786) нагреванием пиролюзита — оксида марганца (IV) — с соляной кислотой:

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

Он собрал желто-зеленый газ с характерным запахом и изучил его взаимодействие с некоторыми веществами (золотом, киноварью и т. д.), а также обнаружил способность газа оказывать отбеливающее действие на ткани. Как часто бывало в истории науки, исследователь не смог в полной мере оценить собственное открытие. К. Шееле был убежден, что открыл не новый элемент, а лишь окисел соляной кислоты — «дефлогистированную соляную кислоту». Заблуждения ученого разделяли позже К. Бертолле и А. Лавуазье. Лишь в 1807—1810 гг. английский химик Гемфри Дэви (1778—1829) доказал элементарную природу хлора и получил его электролизом хлорида натрия. Г. Дэви первый в 1810 г. и дал хлору название «хлорин» (от греческого слова «хлорос» — желто-зеленый), спустя два года Ж. Гей-Люссак переименовал его на «хлор».

Атомная масса хлора 35,453, а молекулярная 70,906; плотность его 3,214. При охлаждении — до 34,05°С хлор конденсируется в желтую жидкость, а при —101,6°С затвердевает; хо-

[1] Наблюдавшееся в начале XIX в. образование поваренной соли из натрия и хлора было столь необычным (прежде соли считали лишь соединениями оснований с кислотами), что хлор в 1811 г. был назван галогеном (пер. на русск. — *солетвор,* или *солерод*).



Гэмфри Дэви (1778—1829).

рошо растворяется в дихлорэтане и четыреххлористом углероде.

Хлор непосредственно соединяется почти со всеми элементами, поэтому в природе он встречается в виде соединений. Наиболее распространенные соединения хлора — хлорид натрия NaCl, сильвинит $KCl \cdot NaCl$, а также карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, каинит $KCl \times$ $\times MgSO_4 \cdot 3H_2O$, бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Жидкий хлор является хорошим диэлектриком, он проводит ток в 1 млрд. раз хуже дистиллированной воды.

Промышленное производство хлора началось во второй половине XIX в. в связи с большим потреблением хлора как отбеливающего вещества в текстильном и целлюлозно-бумажном деле. В виде хлорной извести или растворов гипохлоратов хлор начали применять для санитарной обработки воды, обеззараживания отбросов и т. п.

В России производство хлора впервые было организовано в 1880 г. на Бондюжском заводе, его получали взаимодействием соляной кислоты с пиролюзитом.

Из-за большого расхода дорогостоящего оксида марганца (IV) (пиролюзита) для промышленного производства хлора Вельдон предложил обрабатывать раствор, содержащий хлорид марганца, известковым молоком (в избытке), в результате выпадал осадок гидроксида марганца (II):

$$MnCl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mn(OH)_2 + CaCl_2$$

При пропускании воздуха через образовавшуюся смесь получался осадок, в состав которого входил оксид марганца (IV):

$$2Mn(OH)_2 + Ca(OH)_2 + O_2 \longrightarrow CaO \cdot 2MnO_2 + 3H_2O$$

В этом случае соляная кислота расходовалась не только на образование хлора (3%), но и на нейтрализацию извести.

По способу Дикона хлор получался окислением хлороводорода кислородом воздуха при высокой температуре (около 450°C) и в присутствии солей меди в качестве катализатора:

$$4HCl + O_2 \longrightarrow 2Cl_2 + 2H_2O$$

В начале XX в. химические методы получения хлора были вытеснены электрохимическим. В настоящее время свыше 90% хлора, вырабатываемого во всем мире, получают электролизом растворов хлористых солей, главным образом хлорида натрия:

$$2NaCl + 2H_2O \longrightarrow Cl_2 + 2NaOH + H_2$$

При этом образуется не только хлор, но и такие ценные продукты, как гидроксид натрия и водород, причем в немалых количествах: на 1 т хлора приходится 1,14 т щелочи и до 300 м³ водорода. Перед электролизом соль растворяют в воде. Если завод находится вблизи соляного источника, то рассол подают в цехи прямо по трубам, его очищают и направляют в производство. Водород сразу появляется в электролизе лишь в том случае, если используют твердый (стальной) катод. А ионы натрия собираются у катода и вместе с ионами гидроксида образуют раствор гидроксида натрия. Хлор же выделяется на аноде.

С начала XX в. хлор начинают использовать в производстве неорганических хлорпродуктов (хлорат калия, хлорид цинка, хлорид алюминия и т. д.). В последние десятилетия бурно развивается производство органических хлорпродуктов, которые получают хлорированием природного газа метана. При этом образуются соединения с различной степенью замещения водорода хлором: CH_3Cl — хлорметил, CH_2Cl_2 — дихлорметил, $CHCl_3$ — хлороформ, CCl_4 — четыреххлористый углерод. Они используются для производства синтетических полимерных материалов. Широкое применение в сельском хозяйстве нашли хлорорганические ядохимикаты.

На основе хлорорганических соединений получают разнообразные поливинилхлоридные пластмассы. Их используют в строительной технике, медицинской промышленности, а также для изготовления бытовых изделий.

В заключение следует остановиться на том, с чего мы начали свой рассказ: об осторожности при работе с хлором. Присутствие в воздухе уже около 0,0001% хлора раздражающе действует на слизистые оболочки. Так что будьте осторожны!

В. П. Мельников

ЗНАКОМЫЙ НЕЗНАКОМЕЦ

Существуют вещества, с которыми мы знакомы с самого раннего детства. К ним относится и иод. Практически всем памятны малоприятные ощущения, связанные с «прижиганием иодом» царапин и ссадин. Однако широко известная бурая жидкость в действительности не сам иод, а всего лишь слабый (обычно 10% и менее) его раствор в спирте. Иод в чистом виде — это твердое темно-серое кристаллическое вещество с металлическим блеском, почти в два раза тяжелее алюминия. Иод обладает замечательным свойством: при нагревании он, не плавясь,

переходит в газообразное состояние (возгоняется или сублимируется). Это-то свойство иода и способствовало его открытию.

Обычно считают, что иод впервые выделил в 1811 г. французский промышленник и химик-любитель Бернар Куртуа из г. Дижона. Он обнаружил, что щелок, получаемый из золы морских водорослей, сильно разъедает медный котел, используемый для этой цели. Заинтересовавшись, Б. Куртуа начал экспериментировать и убедился, что при пропускании хлора через раствор щелока выделяется неизвестное ранее вещество в виде тяжелых темно-фиолетовых паров. Именно цвету паров иод и обязан своим названием (от греческого слова ιοειδης — цвета фиалки, фиолетовый). Первое сообщение об открытии в природе неизвестного ранее вещества было опубликовано в 1813 г. Однако Б. Куртуа не дал сколько-нибудь удовлетворительной характеристики открытому им веществу и даже не определил, является ли оно простым веществом или соединением. Элементарную природу иода независимо друг от друга установили французский ученый Ж. Л. Гей-Люссак и англичанин Гемфри Дэви. Кроме того, Ж. Л. Гей-Люссак получил и исследовал многие производные иода. Б. Куртуа же открытие нового элемента не принесло удачи — его предприятие вскоре потерпело крах, и он умер в безвестности и нищете. Лишь много лет спустя именем Б. Куртуа в Дижоне была названа улица, на которой он жил.

За прошедшие более чем полтора века мы узнали много нового об иоде, его свойствах и соединениях. Накопленные сведения позволяют утверждать, что этот элемент вправе претендовать на самое серьезное к себе внимание со стороны химиков, инженеров, конструкторов, а также медиков и физиологов.

Иод очень редкий элемент. Его среднее содержание в земной коре составляет около одной стотысячной процента. Вместе с тем невозможно назвать вещество, в котором современные методы анализа не открыли бы присутствия хотя бы незначительных следов иода. «Иод вездесущий», — писал о нем академик А. Е. Ферсман, один из основателей современной геохимии.

Иод не образует самостоятельных месторождений. Это типичный представитель рассеянных элементов (к ним также относятся германий, гафний, рений и др.). В горных породах содержание иода измеряется миллионными долями процента. Больше иода в воде, особенно морской, сравнительно много в почвах и растениях. Морские водоросли, например, способны накапливать иод до десятых долей процента (от массы золы). На земной поверхности иод распределен чрезвычайно неравномерно: больше его в низинах, у морских побережий, очень мало в горах, арктических странах. В пустынях его концентрация возрастает, и в Южной Америке (пустыня Атакама) встречаются даже залежи селитры со значительным (до 1%) содержанием иода. В попутных буровых водах, получаемых в больших

количествах при добыче нефти, также присутствует иод. По одной из теорий нефть образовалась из отмерших морских микроорганизмов и водорослей, а в них концентрация иода повышена. Несмотря на то что содержание иода в буровых водах невелико (в среднем 0,005%), наличие больших запасов сырья делает извлечение иода из него экономически выгодным.

Особую роль играет иод в жизни животных и человека. Давно уже было отмечено, что в живых организмах содержание его выше, чем в окружающей среде. Добавление небольших доз иода в корм скоту увеличивает удой молока у коров, рост шерсти у овец, повышает яйценоскость кур, благотворно влияет на откорм свиней. В организме человека иод входит в состав белка тиреоглобулина, содержащегося в щитовидной железе. Он абсолютно незаменим при синтезе гормонов, вырабатываемых этой железой. Недостаток иода вызывает у взрослых людей зобную болезнь. Если же человека лишить необходимого количества иода в раннем возрасте, то развивается страшная болезнь — кретинизм. Она приводит к сильному, до идиотизма, расстройству интеллекта, резкому нарушению деятельности органов чувств — от потери осязания до полной глухонемоты.

Жизнь человека без иода немыслима. В местностях, где содержание иода в почве и воздухе понижено, что, в частности, характерно для горных районов, дефицит его восполняется употреблением в пищу иодированной поваренной соли.

Иод в виде спиртовой иодной настойки хорошо всем известен как антисептическое (обеззараживающее) и кровоостанавливающее средство. Аналогично используется и одно из его производных — иодоформ. Вместе с тем в больших количествах иод очень ядовит, его пары сильно раздражают слизистые оболочки. При отравлении парами иода появляется кашель, насморк, слезотечение, возникают опухоли в области околоушной впадины, головные боли, чувство временного оглушения. Дальнейшее пребывание в такой атмосфере смертельно опасно для человека.

Длительное время после своего открытия иод находил очень ограниченное применение в практике. Однако происходящая в последние десятилетия научно-техническая революция привлекла внимание ученых и к этому редкому элементу. Особенно способствовал этому бурный прогресс в деле использования атомной энергии и освоения космического пространства. Применение иода основано на особенностях его химических свойств. Как известно, иод относится к семейству галогенов, включающем также фтор, хлор, бром и астат. Все галогены реакционноспособны (можно даже сказать агрессивны) и легко образуют соединения с огромным количеством веществ. Но иодиды значительно менее устойчивы, чем соответствующие фториды, хлориды или бромиды. Сочетание этих двух качеств — высокой реакционной способности с относительно ма-

лой прочностью соединений — позволяет использовать иод в так называемых транспортных химических реакциях (от английского слова to transport — перевозить, переносить). Процессы, основанные на этих реакциях, широко применяются в химической технологии. Суть их сводится к следующему: какое-либо исходное вещество с примесями в одном аппарате (или одной зоне аппарата) реагирует с промежуточным реагентом, образуя летучее или подвижное соединение, которое, переместившись в другой аппарат (другую зону аппарата), разлагается вновь на исходное и промежуточное вещество. Этот промежуточный реагент практически не расходуется, а служит лишь для переноса вещества и многократно используется в процессе. Подобрав соответствующие условия, можно добиться, что примеси основного вещества не будут вступать в реакцию и продукт, получаемый разложением промежуточного соединения, будет в десятки и сотни раз чище исходного.

Еще на самых ранних этапах развития ядерной энергетики внимание конструкторов привлекли два редких металла — цирконий и гафний, обладающие рядом ценных для этой области качеств. Трудность состояла в том, что получаемые металлы отличались невысокой степенью чистоты, а их высокие температуры плавления (около 2000°С) и химическая стойкость делали очистку циркония и гафния сложной технической проблемой. И вот тут-то на помощь инженерам и пришел иод. Он оказался отличным «перевозчиком» для осуществления транспортных реакций. Иод хорошо реагирует с большинством металлов, образуя соединения, достаточно устойчивые в газообразном состоянии, но сравнительно легко разлагающиеся при повышенной температуре (например, на раскаленной металлической нити). Так родился метод иодидного рафинирования металлов.

В настоящее время получение металлов и полупроводниковых материалов особой чистоты становится все более важным для радиоэлектроники, ядерной энергетики и аэрокосмической техники. Метод иодидного рафинирования вносит существенный вклад в решение этой сложной задачи. Достигаемая этим способом степень очистки настолько высока, что термины «иодидный металл» и «чистый металл», часто используют как синонимы. Иодидный метод в ряде случаев позволяет решать и противоположную задачу — получать некоторые вещества с точно определенными и равномерно распределенными примесями. Такие материалы тоже бывают необходимы для нужд современной техники.

Иод помогает нам получать редкие металлы высокой чистоты. Но, оказывается, он сумел существенно облегчить работу и создателям космических ракет. Всякий космический корабль задолго до старта должен «пережить» на земле все то, что ему предстоит встретить в космосе. На стендах и испытательных полигонах проверяют его стойкость к различным излучениям,

перегрузкам, вибрации... Однако момент, когда корабль на космической скорости врывается в атмосферу, смоделировать необычайно трудно. В считанные мгновения температура обшивки повышается на сотни градусов — происходит тепловой удар. Создать такие условия при испытаниях очень сложно. Нагревание корпуса с помощью нагревательных элементов длится десятки секунд — это долго; строить нечто вроде огромных печей, накалять их до требуемой температуры и в несколько секунд перемещать космический корабль — технически трудно и дорого. Остается еще один способ передачи теплоты — излучением. При этом количество испускаемой теплоты растет пропорционально четвертой степени температуры излучающего тела. Обычная электрическая лампа накаливания работает при температуре вольфрамовой нити около 2000°С. Но ведь температура плавления вольфрама почти 3400°С? Почему бы нам не повысить температуру хотя бы до 3000°С? Оказывается, при повышении температуры нити от 1700 до 2500°С испарение вольфрама с ее поверхности увеличивается в миллион раз, а при температуре около 3300°С становится даже в миллиард раз больше! Мы действительно можем получить значительно большую мощность излучения от обычной электрической лампы, но ее колба очень быстро потемнеет от осевшего вольфрама, а нить перегорит. Как же сделать лампу достаточно мощной, но более долговечной? И опять инженеров выручил иод.

Колбу лампы сделали из кварцевого стекла и уменьшили в размерах, а внутрь внесли небольшое количество иода. Такая лампа может работать сотни часов при температуре нити накала 2700°С. Испарившийся вольфрам на стенках колбы реагирует с иодом, образуя иодид вольфрама. Иодид испаряется со стенок и устремляется к раскаленной нити, где разлагается на вольфрам и свободный иод. Итак, вольфрам возвращен на место, а иод снова может вступать в соединение. Узнаете? Ведь это знакомая нам транспортная реакция! С помощью батарей из таких ламп создатели космических аппаратов могут теперь легко воспроизвести режим теплового удара в земных условиях.

Иодные лампы нашли и другое применение — они используются для сварки и пайки металлов и стекла. Ведь стальной лист толщиной 1 мм нагревается иодной лампой за 90 с до 1500°С! Особенно удобно сваривать ими трубы, помещая лампы внутри свариваемых отрезков. Все шире применяются иодные лампы для освещения больших площадей и стадионов.

И еще одна новая область, куда проникает иод, — это воздействие человека на погоду. Кристаллы иодида серебра, распыляемые над облаками, искусственно вызывают дождь.

Природный иод весь состоит лишь из одного стабильного изотопа с атомной массой 127. Зато искусственно получено еще свыше двадцати изотопов иода — почти рекордное число. Все

они радиоактивны и занимают диапазон массовых чисел от 117 до 139. Некоторые изотопы иода сыграли существенную роль в развитии физиологии и медицины. Химические свойства стабильных и радиоактивных изотопов одного и того же элемента практически одинаковы. Поэтому и поведение их в ходе биохимических процессов совершенно однотипно (некоторое исключение составляют лишь изотопы водорода). В то же время присутствие и накопление радиоактивных изотопов непосредственно в организме значительно легче обнаруживается с помощью специальной аппаратуры по их радиоактивному излучению. Благодаря применению радиоактивных изотопов иода удалось окончательно оценить его значение для развития живых организмов. Именно использование изотопов позволило установить, что главным потребителем иода в организме человека является щитовидная железа. Исследования подтвердили, что при некоторых заболеваниях способность к поглощению иода щитовидной железой резко меняется. Регистрация этих изменений по излучению радиоактивнх изотопов иода привела к созданию надежных методик диагностики этих заболеваний. Использование изотопов иода облегчило обнаружение некоторых видов опухолей, в частности, опухолей мозга. Эти изотопы применяются и при лечении ряда онкологических болезней.

Как мы видим, иод становится вездесущим не только в природе, но и в практике. Старые способы извлечения иода из золы морских водорослей уже не удовлетворяют потребностей промышленности. Основным сырьем для получения иода в нашей стране являются буровые воды нефтяных промыслов. Для

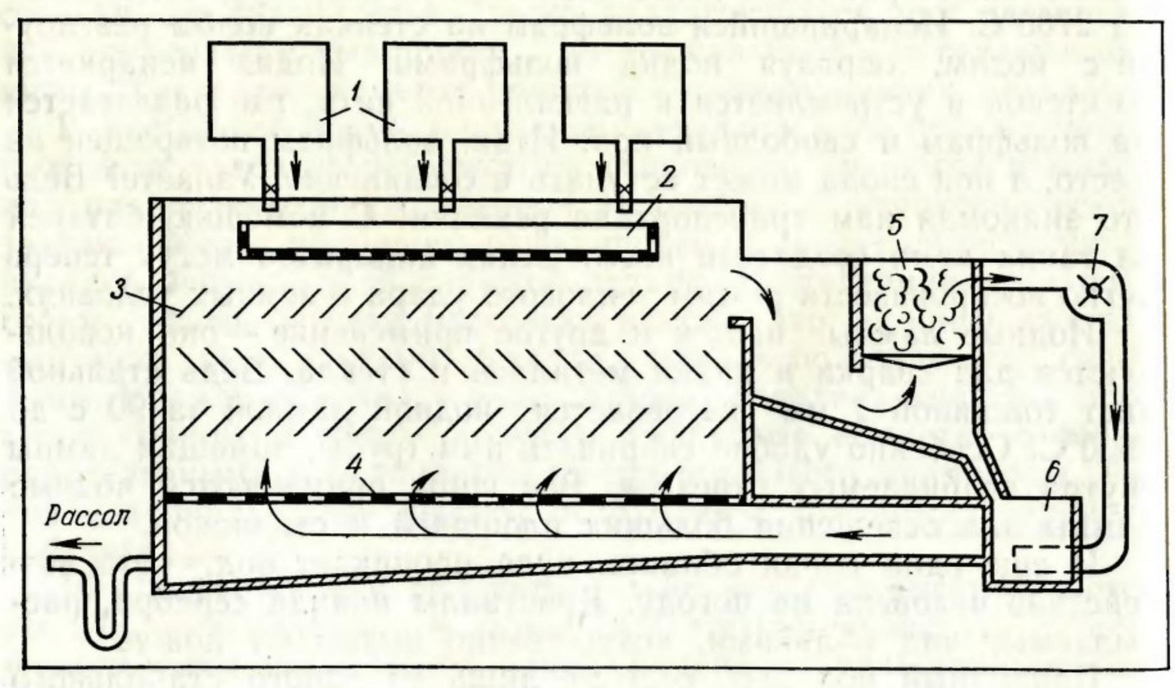


Рис. 50. Принципиальная схема получения иода воздушным способом: *1* — бачки с перерабатываемым раствором; *2* — распределительный щит; *3* — насадка; *4* — ложное дно; *5* — камера для поглощения иода; *6* — сборник; *7* — воздуходувка.

их переработки еще в годы первых пятилеток были построены заводы в Азербайджане (Сураханах и Нефтечале). Здесь был использован угольный метод, предложенный в 1930 г. советским инженером Б. П. Денисовичем. В больших бассейнах буровые воды упариваются под действием солнечных лучей и концентрация иода в них повышается в 2—2,5 раза. После этого свободный иод вытесняется хлором и собирается (адсорбируется) с помощью активированного угля. Вместо угля иногда используют крахмал или синтетические смолы. Сейчас все шире внедряется другой способ извлечения иода — воздушный (впервые предложен П. И. Каминским в 1931 г.). Он основан на высокой летучести иода. В этом методе иод не поглощается углем, а выдувается из раствора струей воздуха. Пары иода затем выделяются из полученной газовой смеси. В настоящее время на нефтяных промыслах Азербайджана действуют десятки скважин, из которых получают не нефть, а исключительно иодно-бромные воды. Из этих рассолов извлекают не только кристаллический иод и жидкий бром, но и ряд других ценных химических продуктов. Производство иода в СССР непрерывно расширяется, а его технология совершенствуется.

За последние десятилетия сфера применения иода значительно расширилась. Ныне он используется в самых передовых областях техники. Однако и до сих пор иод не открыл нам всех своих тайн. Не исключено, что в будущем этот замечательный элемент займет еще более значительное место в нашей жизни.

А. Г. Петросян

ИЗ ИСТОРИИ ОТКРЫТИЯ БРОМА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Бром — элемент во многом необычный. Он единственный неметалл, который при обычных условиях находится в жидком состоянии. История открытия брома очень скромна. Выделить бром, как и иод, оказалось довольно легко, однако он был открыт несколько позднее остальных галогенов. Бром — рассеянный элемент. Минералы, в которых бром — главная составная часть, редко встречаются в природе. Наиболее известен из них бромаргирит, или бромирит, AgBr. Намного больше брома содержится в морской воде, в водах минеральных источников, в морских водорослях. Известны некоторые губки, моллюски и кораллы, тела которых состоят главным образом из органических соединений брома. Высоко ценившийся в древности краситель — пурпур (диброминдиго) добывался из некоторых видов морских моллюсков.

Промышленные способы получения брома из природных вод основаны на окислении бромидов по схеме:

$$2Br^- + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

В 1826 г. в одном из французских научных журналов появилась статья «Мемуар о специфическом веществе, содержащемся в морской воде». Она была подписана неким А. Баларом, препаратором в фармацевтической школе в городе Монпелье, на юге Франции. В 1825 г. А. Балар при обработке хлорной водой щелока из золы морских водорослей выделил красно-бурую жидкость с резким, неприятным запахом. Предположив, что это вещество — хлорид иода, А. Балар тщетно пытался обнаружить иод. Также ему не удалось и разложить это вещество. Изучив физические и химические свойства нового соединения, А. Балар пришел к выводу, что обнаружил простое вещество, очень похожее на хлор и иод по его химическим признакам, образующее аналогичные соединения, но имеющее характерные различия в его физических свойствах и химическом поведении.

А. Балар назвал новое вещество муридом (от латинского слова muria — рассол). 15 ноября 1825 г. исследователь послал сообщение об открытии в Парижскую Академию наук, которое было заслушано 3 июля 1826 г. Специальная комиссия, в состав которой вошли знаменитые химики Ж. Гей-Люссак, Л. Тенар и Л. Воклен, 14 августа 1826 г. подтвердила открытие А. Балара. Комиссия, получив бром согласно методам Балара и изучив его свойства, пришла к единодушному выводу, что бром является новым простым веществом. Комиссией было предложено для этого вещества другое название — бром (от греческого слова «бромос» — зловонный, дурно пахнущий). В то время соляная кислота называлась муриевой, а соли ее — муриатами, так что название, предложенное А. Баларом, могло привести к недоразумениям. В заключение комиссия отметила, что открытие брома очень важный этап в химии и включает Балара в почетный круг крупных ученых.

За открытие брома А. Балару была присуждена медаль Лондонского Королевского общества, которая давалась лишь за крупные научные заслуги. Но А. Балар был не единственным, кому удалось выделить бром. В 1825 г. студент Гейдельбергского университета К. Лёвиг, работавший в лаборатории известного профессора химии и медицины Л. Гмелина, во время каникул изучал состав воды из минерального источника в немецком городе Крейцнахе. При действии хлора на раствор, полученный после кристаллизации солей из этой воды, К. Лёвиг наблюдал красно-бурое окрашивание. Произведя экстракцию этого раствора эфиром, К. Лёвиг выделил жидкость, которую показал своему учителю Л. Гмелину. Заинтересовавшись работой К. Лёвига, Л. Гмелин посоветовал ему получить побольше нового вещества, чтобы детально изучить его свойства. Но пока К. Лёвиг готовил значительные количества красно-бурой жидкости, научный мир узнал об открытии А. Балара.

А. Балар «отнял» открытие брома не только у К. Лёвига, тогда еще никому не известного студента, но и у крупного немецкого химика Ю. Либиха. Незадолго до открытия брома Ю. Либих получил для анализа бутыль с жидкостью, окрашенной в темно-красный цвет. Не производя химического анализа, на основании внешнего вида и запаха, Ю. Либих заключил, что жидкость является соединением хлора с иодом. Узнав об открытии А. Балара, он немедленно подверг анализу содержимое бутыли и убедился, что он упустил из рук открытие брома. Досадуя на себя, Ю. Либих с раздражением высказался: «Не Балар открыл бром, а бром открыл Балара».

В 1824 г. немецкие химики Д. Джосс и В. Мейснер также были очень близки к открытию брома, однако первый принял его за селен, а второй — за хлорид иода. Лишь после публикации Балара они получили возможность убедиться в своей ошибке.

Детальное исследование свойств брома и некоторых его соединений выполнил сам А. Балар. Ему удалось синтезировать и изучить свойства соединений брома с хлором, иодом, серой, фосфором, углем. Он получил бромоводород, бромиды, гипобромиты, броматы и их кислоты. С тех пор прошло около 150 лет, и за это время в биографии брома и его многочисленных соединений почти не осталось «белых пятен». При обсуждении способов получения и свойств брома и его соединений обычно подчеркивается аналогия его с хлором и иодом. Однако кислородные соединения брома не являются полными аналогами соединений хлора и иода, о чем говорит и история их открытия.

Синтез оксида брома был осуществлен спустя 100 лет после открытия брома. Между тем оксиды хлора и иода (ClO_2, I_2O_5) были получены сразу после открытия этих элементов.

В настоящее время достоверно известно о существовании трех оксидов брома: Br_2O, BrO_2 и BrO_3 (долгое время ему приписывалась формула Br_3O_8), синтез которых был осуществлен в 30-х годах нашего столетия в Германии. Оксиды брома исключительно малоустойчивые соединения, поэтому их так долго не удавалось получить. До сих пор не удалось синтезировать высший оксид Br_2O_7.

Кислородные кислоты брома и их соли занимают особое положение в ряду кислородных соединений других галогенов, так как: 1) долгое время не удавалось синтезировать соединения со степенью окисления +7; 2) в процессе изучения свойств кислородных соединений брома русский ученый Е. В. Бирон открыл явление вторичной периодичности (1915): «...в подгруппах периодической системы многие свойства элементов и их соединений изменяются при последовательном изменении атомных весов не последовательно тоже, а периодически»[1].

---

[1] Цит. по ст.: Бирон Е. В. Явления вторичной периодичности. — ЖРФХО, т. 47, ч. хим., 1915, с. 964.

В 1968 г. в США были получены перброматы. Было осуществлено окисление броматов. В качестве окислителей применяли водный раствор фторида ксенона и фтор в щелочном растворе:

$$KBrO_3 + XeF_2 + H_2O = KBrO_4 + Xe + 2HF$$

$$NaBrO_3 + F_2 + 2NaOH = NaBrO_4 + 2NaF + H_2O$$

Годом позже пропусканием пербромата через катионообменную смолу был получен раствор бромной кислоты. В настоящее время ведутся исследования структуры перброматов.

Соединения брома находят разнообразное применение в различных областях деятельности человека. Большие количества брома идут на производство этилбромида C_2H_5Br, дибромэтана $C_2H_4Br_2$ и других компонентов «этиловой жидкости», добавляемой к автомобильным и авиационным бензинам для повышения их детонационной стойкости. Соединения брома широко применяются в медицине как лекарственные средства (бромалин, бромистая камфара, бромурал, ксероформ). Бромид серебра в больших количествах используется в фотографии. Многие бромиды применяются при лабораторных исследованиях. Броматы применяют в аналитической химии (броматометрия). Органические бромистые соединения успешно используются в тонком органическом лабораторном и промышленном синтезе.

Применение брома, как и других галогенов, основано на особенностях его химических свойств. Учитывая высокую реакционную способность, а также доступность брома, следует ожидать расширения сферы его применения. В заключение следует отметить, что бром чрезвычайно токсичен и работа с ним требует большой осторожности.

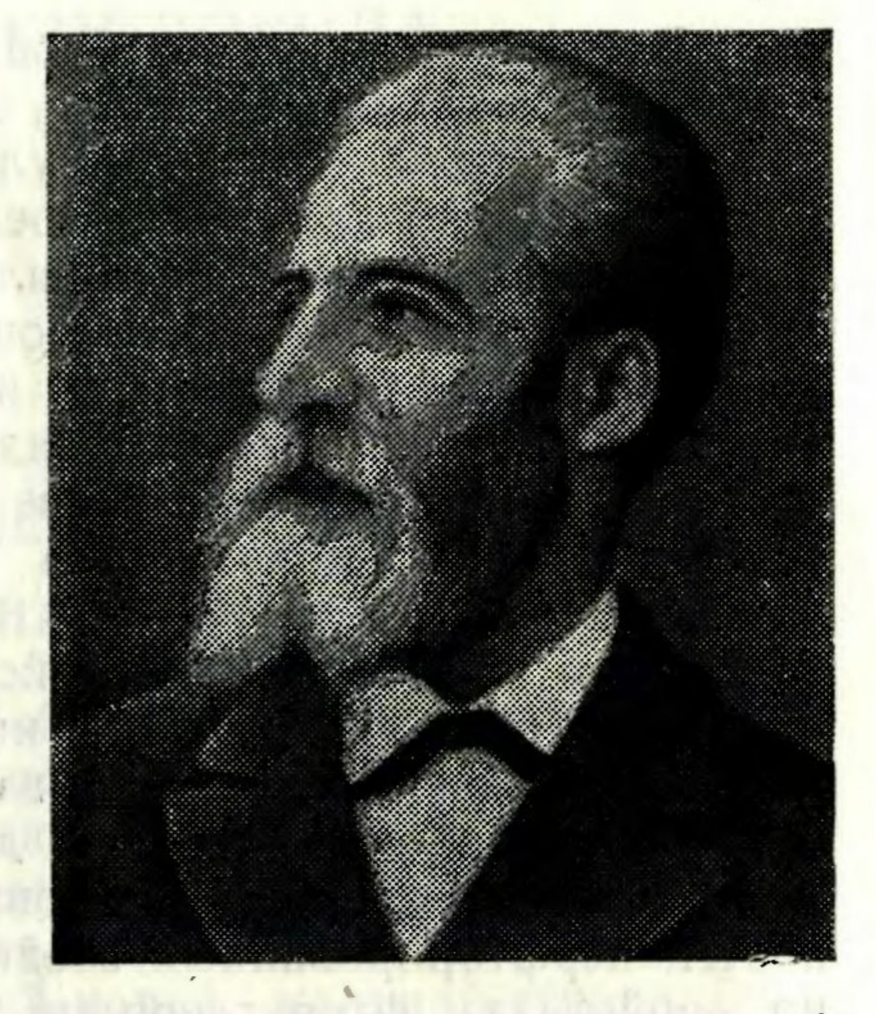
И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин

ФТОР

Пожалуй, ни с одним из химических элементов не связано столько своеобразных, подчас поэтических, а иногда странных названий. Фтор по праву называют самым активным и самым электроотрицательным элементом — элементом удивительных свойств и необыкновенной судьбы, неприступным, разрушительным и неукротимым, элементом неожиданных реакций и агрессивных свойств.

Не так давно упоминание о фторе и его соединениях вызывало представление о протравленном стекле, разрушающейся металлической аппаратуре, о необыкновенной коррозии и о почти непреодолимых экспериментальных трудностях.

Теперь, когда говорят о новой химии, поставленной на службу атомной реактивной технике, авиации и космическим исследованиям, приходится вспоминать о фторе и его соединениях с углеродом и другими элементами.



Анри Муассан (1852—1907).

Фтор не существует в природе в свободном состоянии. Техника прошлых столетий использовала только минеральные соединения фтора. Хотя со времени синтеза первого фторорганического соединения прошло более ста лет, химия фторорганических соединений стала развиваться только в последнюю четверть века. Работы отдельных исследователей — Р. Свартса, Э. Руфа, А. П. Бородина, построивших первый, но достаточно устойчивый мост между неорганическими и органическими фторидами, долгое время не находили практического применения.

Длительная и волнующая история получения свободного фтора, полная неудач и трагических происшествий, закончилась победой 26 июня 1886 г. Фтор был выделен из соединений с другими элементами замечательным французским химиком-неоргаником А. Муассаном. Это позволило обнаружить его поразительную реакционную способность. Сразу же начались попытки укрощения фтора, с разрушительной силой реагирующего почти со всеми элементами и соединениями. Эта работа полна интересных и значительных открытий, которые привели науку к созданию новых веществ, не имеющих аналогов в природе, веществ с удивительными свойствами, существование которых трудно было предсказать. Укрощение самого активного элемента закончилось созданием фторуглеродов, которых за их химическую и термическую стойкость назвали веществами с алмазным сердцем и шкурой носорога.

В связи с возникшей в начале 40-х годов нашего столетия потребностью в материалах с новыми особыми свойствами внимание химиков сконцентрировалось на этом наиболее активном неметаллическом элементе. Мощный сдвиг в развитии химии фтора произошел во время второй мировой войны, когда необыкновенные свойства его были использованы для решения задач по овладению ядерной энергией. С помощью летучих фторидов урана удалось осуществить разделение его изотопов.

Оборудование для получения изотопов урана и обогащения природного урана нужным изотопом работает в среде таких агрессивных веществ, как шестифтористый уран и фтороводо-

род. В связи с этим потребовалось создать химически устойчивые прокладочные материалы, смазочные масла, покрытия и др. Это было достигнуто в результате успешных исследований в области фторорганических соединений; впервые были широко рассмотрены и оценены уникальные свойства фтора, позволяющие создавать при его помощи стабильные материалы. Так были получены фторуглероды и другие вещества с высокой термической устойчивостью, обладающие наряду с большой молекулярной массой необыкновенно высокой летучестью, плотностью, низким показателем преломления и специфической растворимостью.

Первое знакомство со свойствами некоторых фторуглеродов позволило предугадать среди них соединения, могущие быть использованными в качестве взрывобезопасных невоспламеняемых материалов, пригодных для гидравлических систем, смазочных материалов. Использование физико-химических особенностей перфторированных соединений, хорошо иллюстрируемых на свойствах фторуглеродов, фтороксидов и фторнитридов, вызвало широкие исследования методов получения и свойств фторорганических веществ с различными функциональными группами. Блестящие работы по органическим соединениям фтора, имеющие общенаучное значение, в последнее десятилетие вылились в интереснейшую главу органической химии. Накопившиеся к настоящему времени данные свидетельствуют о том, что химия соединений фтора становится обширным и важным разделом науки.

Огромные запасы фтора в земной коре и его особые свойства открывают все возрастающие перспективы использования этого элемента в различных областях науки и техники. Химию фтора едва ли можно назвать новой областью. Многие неорганические соединения фтора: плавиковый шпат, криолит, фториды металлов, плавиковая кислота, трехфтористый бор — уже длительное время применяются в промышленности. Применение многих других соединений фтора, обладающих интересными свойствами, ограничивалось малой доступностью элементарного фтора. Разработка новых способов введения фтора в органические соединения и сравнительно недавние усовершенствования конструкций электролизеров сделали органические соединения фтора широко доступными. С этого времени химия фтора прочно входит в народное хозяйство, в научную практику, в быт. Большое внимание привлекает применение фторидов в скоростной авиации и ракетной технике.

Фтор и его многочисленные соединения являются важными объектами для изучения ряда фундаментальных научных проблем (природа сил Ван-дер-Ваальса, водородные связи, теории растворов и др.). В настоящее время создана новая химия — химия фторуглеродных соединений, теоретическое и практическое значение которой увеличивается с каждым днем.

ПОДГРУППА КИСЛОРОДА

В. П. Мельников, А. Н. Харитонова

ЗАМЕЧАТЕЛЬНАЯ ТРИАДА

В 1817 г. немецкий химик И. Деберейнер впервые обратил внимание на то, что существуют группы из трех элементов, где атомные массы среднего элемента близки к среднему арифметическому значению атомных масс элементов, расположенных от него справа и слева. В 1829 г. он привел список пяти подобных троек сходных элементов: литий-натрий-калий, кальций-стронций-барий, хлор-бром-иод, сера-селен-теллур, марганец-хром-железо. Предложенный И. Деберейнером способ вычисления атомных масс средних элементов стал известен как закон, или правило, триад. Многие авторы усматривают в этом одну из первых попыток естественной классификации химических элементов, но, во всяком случае, очевидно, что правило триад несло в себе зародыш метода, благодаря которому Д. И. Менделеев впоследствии смог столь успешно предсказать существование и свойства галлия, скандия и германия.

После открытия закона периодичности стало очевидным, что триады закономерно вошли в более общие совокупности: группы химических элементов периодической системы Д. И. Менделеева. В дальнейшем сходные элементы рассматривались именно в рамках этих групп и представления о триадах постепенно были оставлены. Но одна из триад оказалась настолько своеобразной, что не только дожила до наших дней, но и приобрела собственное имя. Это триада сера-селен-теллур, для которой Международная организация по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) рекомендовала применять наименование халькогены. Соединения этих элементов называют халькогенидами. Обычно считают, что термин «халькоген» означает «рудообразующий». В этом смысле и кислород является халькогеном, однако исторически сложившееся название его соединений — оксиды.

Сера знакома человеку с незапамятных времен, это один из двух известных еще в древности неметаллов. Месторождения самородной серы в Италии описаны Плинием Старшим. По свидетельству Гомера, известна она была и древним грекам, которые с целью дезинфекции окуривали помещения горящей серой. С удушающим действием сернистого газа (например, в районах вулканической активности) человечество столкнулось еще в дои-

сторические времена. В кратерах и расщелинах вулканов встречаются также красивые кристаллы самородной серы, так называемый «серный цвет». Горючесть серы, специфический запах продуктов сгорания и сравнительная доступность привели к тому, что в дохристианских религиозных культах она довольно широко использовалась в составе священных курений. Вероятно, что именно это применение серы в составе различных горючих смесей позволило постепенно раскрыть ее пиротехнические возможности и в дальнейшем применить их на практике. Во всяком случае, не лишено основания мнение, что грозный «греческий огонь», изобретение которого в Византии относят к V в. н. э., состоял из смеси серы и угля с окислителем (селитрой). Любопытно, что черный, или дымный, порох, который несколько веков спустя был изобретен в Китае, а затем и в Европе, имел тот же состав.

Способность серы образовывать соединения с металлами рано привлекла к ней внимание алхимиков. Начиная с работ арабских алхимиков (VIII—IX вв.) развилась и несколько веков господствовала ртутно-серная теория состава металлов, которая полагала серу обязательной составной частью любого металла. Великий ученый древнего Хорезма Бируни писал в XI в. о металлах, что ртуть «есть их мать... так же как сера — их отец». Впоследствии сера считалась одним из «трех принципов» алхимии (началом горючести). Алхимики довольно точно установили многие свойства серы, но наряду с этим ей приписывали и целый ряд фантастических качеств.

На элементарную (в современном понимании) природу серы указал в конце XVIII в. А. Лавуазье, основываясь на своих опытах по сжиганию. В то же время даже в начале XIX в. это еще вызывало определенные сомнения. Окончательное решение этого вопроса дали опубликованные к 1810 г. работы Ж. Гей-Люссака и Г. Дэви.

Происхождение как русского названия — сера, так и латинского — сульфур трудноустановимо в связи с древностью самих понятий.

История открытия и этимология названий двух других членов этой триады — селена и теллура, напротив, известны довольно хорошо. Первым из них хронологически был открыт теллур. В 1782 г. венгерский горный инженер Ф. Мюллер (впоследствии барон фон Райхенштайн), управляющий горными предприятиями Трансильвании, сообщил о том, что ему, по-видимому, удалось обнаружить новый металл. Ф. Мюллер исследовал открытую ранее в Семигорье золотоносную руду, известную под названием «парадоксальное, проблематичное, или белое, золото». До него большинство исследователей склонялись к тому, что в составе этой руды содержится либо висмут, либо сурьма, однако единого мнения по данному вопросу не существовало. Ф. Мюллер привел убедительные доказательства, исключавшие присутствие в руде

сурьмы и висмута, однако не сумел самостоятельно доказать, что выделенное им вещество является неизвестным ранее элементом. Для подтверждения своего открытия Ф. Мюллер обратился к известному шведскому ученому Т. Бергману (1735—1784), которому в 1783 г. послал образец минерала с просьбой определить химические свойства содержащегося в нем нового металла. Т. Бергман, который был уже тяжело болен, не сумел провести полное исследование полученного небольшого образца и дать окончательное заключение. Дальнейшее исследование руды было проведено лишь в 1798 г. немецким химиком М. Клапротом, который, впрочем, всегда подчеркивал, что впервые обратил внимание на существование нового элемента Ф. Мюллер. Вместе с тем М. Клапрот справедливо указал, что исследования Ф. Мюллера «не вполне достаточны для того, чтобы распознать данную металлическую субстанцию как самостоятельную, отличную от всех до сих пор известных металлов».

М. Клапрот подробно описал свои опыты по выделению из руды неизвестного вещества и установлению его основных химических свойств. Он охарактеризовал новый элемент как оловянно-белый с сероватым оттенком (как у свинца) металл, с сильным металлическим блеском, при сгорании выделяющий неприятный запах редьки. М. Клапрот предложил для этого элемента наименование «теллур» (от латинского названия Земли).

Очевидно, что на этом этапе не было еще никаких оснований говорить об аналогии теллура и серы, тем более что все исследователи начиная с Ф. Мюллера фон Райхенштайна сообщали об открытии нового металла. Необходимо было какое-то связующее звено, чтобы это сходство могло выявиться. И действительно, такое звено вскоре было обнаружено. Известный шведский химик Я. Берцелиус вместе с двумя компаньонами в 1817 г. приобрел фабрику по производству серной кислоты в Грипсхольме. Серу здесь получали при обжиге медного колчедана из рудника в Фалуне. Еще прежний владелец отметил, что получаемая серная кислота содержит неизвестный красновато-коричневый осадок, что отчасти и побудило его продать фабрику.

Я. Берцелиус вместе с Г. Ганом решил определить причину появления осадка. Исследовав его с помощью паяльной трубки, они обратили внимание на появление запаха гнилого редиса, что, как ранее указал М. Клапрот, является признаком присутствия теллура. Я. Берцелиус счел это достаточным, чтобы в декабре 1817 г. сообщить в печати об обнаружении теллура в используемой руде. Однако предпринятые им попытки извлечь из минерала чистый теллур оказались безуспешными. В результате более тщательного анализа выяснилось, что предположение о присутствии теллура было ошибочным. В своем письме швейцарскому ученому А. Марсе от 6 февраля 1818 г. Я. Берцелиус сообщил: «Я только что провел более тщательные опыты в Сток-

тольме и обнаружил, что мы с Ганом принимали за теллур новое вещество, наделенное интересными свойствами. Это вещество обладает свойствами металла, сочетающимися со свойствами серы в такой степени, что можно было бы считать его ее разновидностью». Этот свой вывод Я. Берцелиус вскоре подтвердил в печати и предложил назвать новый элемент селеном (от греческого наименования Луны). Название подчеркивало определенную связь селена и теллура, подобную связи Земли и Луны. Кстати, в своем письме Я. Берцелиус отметил, что новый элемент обладает свойствами металла. В своих публикациях 1818—1819 гг. Я. Берцелиус подробно описал методы выделения селена, его основные химические и физические свойства. Именно это позволило И. Деберейнеру десять лет спустя объединить в одну триаду давно известную, хорошо изученную серу и такие сравнительно новые редкие элементы, как селен и теллур.

Теперь нам известно, что действительно сера, селен и теллур вместе с кислородом и полонием составляют главную подгруппу VI группы периодической системы Д. И. Менделеева. Всех их объединяет сходство электронных конфигураций атомов, наружных электронных слоев (энергетических уровней), которые в основном и определяют химические свойства элементов. Сера, селен и теллур на внешнем энергетическом уровне имеют одинаковое число электронов — 6, распределенных на двух подуровнях — s^2p^4. Это и определяет типичные для них степени окисления: —2, +4 и +6. Но теперь опять обратимся к истории: ведь и Мюллер фон Райхенштайн, и М. Клапрот, и Я. Берцелиус (вначале) сообщали об открытии новых металлов. Однако первые два элемента подгруппы — кислород и сера — типичные неметаллы. Можно ожидать, что селен и теллур должны быть аналогами серы. В то же время известно, что в группах периодической системы металлические свойства усиливаются с увеличением атомной массы, а последний элемент VI группы — полоний, несомненно, металл. Значит, опираясь на аналогию, трудно судить, чем является селен, находящийся посредине между кислородом и полонием, а тем более говорить о свойствах теллура. Очень интересно в этой связи рассмотреть диагональное сходство между элементами в периодической системе. Для этого удобнее использовать таблицу, в которой элементы больших периодов расположены в одну строку (рис. 51). Если мысленно провести прямую через клетки № 5, 14, 33, 52 и 85 (бор-кремний-мышьяк-теллур-астат), то можно заметить, что все металлы останутся левее этой линии, а неметаллы — правее (исключением является водород, место которого в периодической системе до сих пор вызывает споры). А что представляют собой элементы, через которые прошла наша диагональ? Отбросим астат, так как о нем известно пока очень мало. Все остальные — кристаллические вещества с металлическим блеском и все обладают полупроводниковыми свойствами. Соседи слева и снизу у них металлы, а

Периоды	Подгруппы																		
	Ia	IIa	IIIb		IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	VIIIb	VIIIb	Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
1	1 H																	1 H	2 He
2	3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc		22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y		40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	— 71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	103	104 Ku	105													

Рис. 51. Таблица элементов Д. И. Менделеева (один из вариантов записи)

справа и сверху — неметаллы. Причем соседние элементы, как правило, не обладают типичными свойствами и многие из них также полупроводники. Поэтому наша линия служит границей между двумя классами веществ. И не так уж просто сказать, является ли элемент на этой границе металлом или неметаллом! Ответить на это можно лишь после тщательного анализа химических свойств элемента. Внимательно изучив химические свойства селена и теллура, можно отметить, что они главным образом проявляют свойства, характерные для неметаллов и являются аналогами серы. Так, например, они образуют довольно сильные селеновую и теллуровую кислоты, подобные серной кислоте. Химическое сходство же их с металлами ограничивается способностью образовывать малоустойчивые соли с сильными кислотами.

Содержание серы в земной коре достигает 0,03%. Это совсем не мало, так как заметно превышает концентрацию таких известных элементов, как медь, цинк, никель и азот. По своей распространенности сера входит в число первых пятнадцати элементов. Как мы уже упоминали, сера встречается в природе в самородном состоянии, а также входит в состав огромного числа минералов. Два других элемента довольно редки: содержание селена в земной коре не превышает $6—8 \cdot 10^{-5}$%, а теллура и того меньше — около $1 \cdot 10^{-6}$% (это соизмеримо с концентрацией серебра, золота и платиновых металлов). Хотя селена в природе заметно больше (примерно столько же, сколько иода, ртути, сурьмы или висмута), он был открыт позже теллура, так как входит в сос-

тав значительно меньшего числа минералов, которые практически не образуют самостоятельных месторождений. Однако на земном шаре известны значительные территории, где содержание селена в почве заметно повышено. Крупнейшей из таких геохимических провинций являются Великие равнины Америки (сухие прерии штатов Дакота, Вайоминг и Канзас). Здесь выявлено существование специфической селеновой флоры, употребление которой в корм животным приводит к их заболеванию. Наличие почв, обогащенных селеном, и случаи селенового токсикоза животных были также зарегистрированы в Канаде, Колумбии, Англии, Ирландии, СССР, Австралии и других странах.

Теллур входит в состав довольно многих минералов. Чаще всего он сопутствует золоту и серебру, реже — меди, свинцу, ртути, висмуту, никелю, платине. Известны немногочисленные месторождения минералов теллура в Трансильвании, Мексике, Новой Зеландии, Западной Австралии, США и СССР. Существенного промышленного значения они не имеют, так как основная масса как теллура, так и селена извлекается при переработке анодных шламов, получаемых при электролитическом рафинировании меди. В зависимости от состава сырой меди эти шламы могут содержать от 3 до 28% селена и до 8% теллура.

Природная сера состоит из четырех стабильных изотопов с массовыми числами 32, 33, 34 и 36, причем 95% составляет изотоп ^{32}S, поэтому и атомная масса серы ненамного отличается от этого значения. Искусственно получено еще пять радиоактивных изотопов серы. Значительно больше изотопов у селена и теллура. Для селена их известно семнадцать в диапазоне массовых чисел от 70 до 87. Шесть из них стабильны, остальные — радиоактивны. Открытие же изотопов теллура разъяснило одну из аномалий периодической системы, долгие годы не находившей объяснение у многих химиков: Д. И. Менделеев, основываясь на сходстве химических свойств элементов, поместил теллур с атомной массой 128 перед иодом с атомной массой 127 (данные 1869 г.). Автор закона периодичности полагал, что причина этого кроется в неточности определения атомной массы, вероятнее всего, теллура. Нетрудно убедиться, однако, что и в современном варианте периодической системы эти элементы расположены не в порядке возрастания атомных масс. Дело в том, что природный теллур состоит из смеси восьми изотопов с атомными массами от 120 до 130, причем почти 2/3 из них составляют тяжелые изотопы ^{128}Te и ^{130}Te. Естественно, что средняя атомная масса, которая и определяется в химических экспериментах, будет сдвинута в сторону масс изотопов, имеющих большую концентрацию в смеси. В то же время природный иод состоит из одного изотопа с атомной массой 127. Так, сравнительно просто разрешилась одна из загадок периодической системы. Остается упомянуть, что всего для теллура ныне известен двадцать один изотоп в диапазоне массовых чисел от 114 до 134.

Еще одно своеобразное явление, которое очень широко демонстрирует рассматриваемая нами триада — аллотропия. Этот термин, заимствованный из греческого языка, введен в научный обиход Я. Берцелиусом в 1841 г. и означает «другое свойство». Этим понятием пользуются для указания на то, что данное вещество в твердом состоянии может образовывать различные формы (модификации) в зависимости не от состава, а лишь от взаимного расположения атомов, т. е. структуры. Иногда это же явление называют «полиморфизмом» (от греческого «много форм»), но чаще используют термин «аллотропия» применительно к химическим элементам, а «полиморфизм» — к химическим соединениям. Аллотропные модификации химических элементов представляют собой значительный интерес, так как зачастую существенно отличаются друг от друга по физическим свойствам, что заметно сказывается на возможностях их практического использования. Ярким примером этого служит резкое различие таких модификаций углерода, как алмаз и графит.

Для серы известно не менее пяти точно установленных аллотропных форм. Бóльшая часть из них кристаллические, но существует и аморфная или пластичная сера. Самая устойчивая форма селена — серый селен (его иногда называют «металлическим»). Это кристаллическое вещество с температурой плавления 220°C и плотностью 4,8 г/см³. Серый селен имеет важное практическое значение, так как обладает полупроводниковыми свойствами. Существуют еще две аморфные формы селена — черная и красная, а также красная кристаллическая. Все они легко переходят в серый селен, особенно быстро при нагревании. Теллур, по-видимому, имеет две модификации: кристаллическую и аморфную, что, однако, не является бесспорным. Следует учесть, что точное установление существования аллотропных форм элементов является сложной научной задачей и осуществляется с применением химических и физических методов исследования. Нельзя не признать доли истины в шутливом замечании одного известного химика: «Что такое аллотропные состояния?.. Это термин, который химики часто применяют в тех случаях, когда затрудняются сказать, с каким явлением имеют дело».

Сера является жизненно важным элементом для живых организмов, так как служит существенной составной частью белков. Для селена и теллура в течение многих лет после их открытия отмечалось лишь вредное воздействие на людей и животных. Однако в последние десятилетия появились сообщения о том, что селен в очень низкой концентрации предотвращает развитие некоторых заболеваний домашних животных и птиц. Последовавшие попытки применения соединений селена для лечения заболеваний печени сельскохозяйственных животных показали хорошие результаты. Проведенные исследования указывают на положительную роль селена в обмене веществ. Полученные данные свидетельствуют о том, что небольшие дозы селена необхо-

димы для нормальной жизнедеятельности животных. В настоящее время разработан ряд селеносодержащих лечебных препаратов для ветеринарных целей. Есть сведения о возможности использования аналогичных препаратов и в медицине.

Вместе с тем следует отметить, что теллур и особенно селен подобно своему ближайшему соседу — мышьяку — исключительно ядовиты, причем наиболее опасны не сами элементы, а их соединения. О степени токсичности можно судить по тому, что допустимая концентрация в воздухе угарного газа составляет 100 мг/м^3, синильной кислоты — 10 мг/м^3, а теллура и селена — лишь 0,01—0,1 мг/м^3. Отравления характеризуются изменениями в центральной нервной системе, которые могут принимать хроническую форму и в тяжелых случаях приводят к смерти. Симптомы: чувство усталости, головокружение, тошнота. Одним из первичных признаков отравления служит специфический неприятный запах выдыхаемого воздуха, который в случае теллура может быть настолько силен, что люди, работавшие с ним, бывали вынуждены на несколько дней прерывать общение с окружающими.

Сера давно и широко используется на практике, главным образом химической промышленностью. Получение серы — сырьевая база одного из важнейших и крупнейших химических производств: производства серной кислоты. Значение сернокислотного производства исключительно велико для экономики страны. Крупными потребителями серы являются также целлюлозно-бумажная промышленность (получение сульфитцеллюлозы) и резиновая промышленность (вулканизация каучука). В сельскохозяйственных целях расходуется до 10—15% получаемой серы. Она входит в состав удобрений и в состав многих средств для борьбы с болезнями и вредителями растений. Некоторое количество серы используется для приготовления лекарственных препаратов. Предложены проекты применения серы в строительной индустрии, для изготовления автодорожных покрытий и в некоторых других областях.

Свыше ста лет после открытия селен и теллур не находили применения. Однако довольно давно стало известно, что электропроводность серого селена на свету примерно в 1000 раз выше, чем в темноте. Это важнейшее свойство селена и обусловило впоследствии специфику его применения в устройствах, реагирующих на свет. Селеновые мостики, а затем селеновые фотоэлементы начали использовать для устройства сигнальных приборов, автоматических выключателей (например, уличного освещения, речных бакенов), в звуковом кино, фотоэкспонометрах, фототелеграфе, телевидении. Они в сотни раз превосходят по чувствительности фотоэлементы на основе щелочных металлов и обладают значительно большей механической и термической стойкостью. Но главное преимущество селеновых фотоэлементов — их автономность, независимость от источников

тока. На свету фотоэлемент сам начинает вырабатывать электрическую энергию. Значит, селен можно применять в устройствах для прямого превращения световой энергии в электрическую, например в космической технике.

Тонкие пластины селена проводят электрический ток только в одном направлении. Батареи из большого числа селеновых шайб — селеновые столбики — служат выпрямителями в радиотехнических устройствах. Селеновые выпрямители могут быть использованы для выпрямления токов до нескольких тысяч ампер.

В последние годы были достаточно хорошо изучены селениды и теллуриды многих редких и редкоземельных металлов. Установлено, что некоторые из них также обладают полупроводниковыми свойствами. Таковы, в частности, селениды иттрия, лантана, гадолиния и некоторых других металлов. Особенности кристаллического и электронного строения этих соединений позволяют в самых широких пределах изменять их электрические свойства, а высокие температуры плавления (1500—2000°С), хорошая термостойкость и прочность делают их перспективными материалами для высокотемпературной электроники и других областей новой техники.

Добавка микроколичеств селена обесцвечивает стекло, а большие концентрации придают красную окраску различной интенсивности. Теллур окрашивает стекло в коричневый цвет. Присадка селена улучшает структуру и механические свойства сталей. Селен и теллур, а также их производные могут применяться вместо серы для вулканизации каучука, с целью получения специальных сортов резины. Теллур вообще имеет более узкую сферу применения, чем селен. Чаще всего его используют в цветной металлургии. Небольшая добавка теллура к свинцу, меди, бронзе улучшает их эксплуатационные свойства. В некоторых органических производствах селен и теллур служат катализаторами. В последнее время спрос на теллур увеличивается в связи с его использованием для термоэлектрохолодильников и термоэлектрогенераторов в военной и космической технике.

Несмотря на довольно широкое применение селена и теллура, мировое их производство (без СССР) составляет около 1000 т/год селена и 250 т/год теллура. Однако бурное развитие радиотехники, радиоэлектроники и космической техники позволяет оптимистически смотреть на будущее этих своеобразных элементов.

Джефри Мартин

СЕРОВОДОРОД

Сернистый водород, или сероводород, H_2S — бесцветный газ, отвратительный запах которого знаком всем по тухлым яйцам, из которых он выделяется. Он очень легко растворяется в воде и горит слабым синим пламенем.

Так как этот газ является продуктом разложения животных остатков, то он часто скопляется в отхожих местах и сточных трубах. Но это вещество не только имеет отвратительный запах, оно страшно ядовито. За исключением, может быть, паров синильной кислоты, нет другого газа, который убивал бы так быстро. Человек, вошедший в атмосферу почти чистого сернистого водорода, внезапно, без всяких предварительных симптомов теряет сознание и падает мертвым. Если вдыхать его даже в небольших количествах, и тогда смерть наступает быстро. Так, например, 0,2% этого газа в воздухе убивает животных в одну или две минуты, а 0,07% убивают через час или два часа. Были случаи, когда рабочие при очистке выгребных ям, вдохнув этого газа, моментально умирали. Известен случай, когда рабочий, спустившись в яму, пропал. Немного спустя товарищи его, не слыша работы, спускались друг за другом, чтобы узнать, в чем дело, и все погибли, ибо, как только опускались до ядовитого слоя, умирали, не успевая даже предупредить или крикнуть. Газеты то и дело отмечают случаи, когда спасатели погибают за спасаемым.

В соляных копях этот газ часто в больших количествах выделяется из земли (вероятно, вследствие действия кислых вод на сернистые соединения), и много несчастных случаев происходит при этом. А в вулканических областях он часто выделяется прямо из-под почвы.

Внезапное выделение сероводорода из-под почвы случилось в 1896 г. во время постройки Смитовского маяка в Чезапикском заливе. Во время рытья ямы для устройства фундамента под маяк рабочие находились в кессоне приблизительно на 5 м ниже уровня моря. Вдруг этот пагубный газ стал струей выходить в порожнюю часть кессона из песчаного дна моря.

В кессоне в этот момент было 35 человек. Они почувствовали страшную вонь, поднимающуюся снизу. Взглянув наверх, они увидели, что ряд свечей, воткнутых вдоль железных стен, горели каким-то необыкновенным зеленым пламенем. Газ начал действовать. Один за другим рабочие стали пошатываться, началось головокружение, в глазах помутилось, в горле чувствовалось страшное жжение. Бросились спасаться, и, к счастью, все успели выбраться. И все-таки рабочие страшно мучились после того, они всю ночь не спали, стонали и только к утру некоторые из них могли открыть глаза, так как свет вызывал

в них мучительную боль. Положили им на головы пузыри со льдом и за руки водили их на обед. Между тем прибыл доктор, исследовал кессон и показал, что рабочие затронули полость, содержащую сероводородный газ. И действительно, когда воздушная крышка кессона была снята, из кессона распространилась такая вонь, что была невыносимой даже в самых отдаленных уголках парохода. На целых три дня все работы были прекращены.

Неоднократно пытались выгнать газ из кессона, наполняя его доверху водой, но это не помогало, так что все работы приостановились. На четвертый день заведующий работами стал вызывать «охотников», приглашая их спуститься в воздушную шахту и осмотреть основательно работы. Отозвались на вызов 15 решительных молодцов, несмотря на то что все знали и видели, как мучились их 35 товарищей, лежа на койках ослепшие и с мучительным жжением в горле. Спустившись на дно, они нашли, что струя газа стала слабее, и ревностно принялись за работу.

Вдруг из боковой ямы на дне кессона снова вырвалась с шумом струя страшного газа и в один миг наполнила внутренность кессона. Последовала страшная сцена. Побросав свои инструменты, все бросились спасаться. Но воздушная винтовая лестница была очень узка и по ней можно было взбираться только одному человеку. Началась неописуемая борьба — кто раньше попадет в дыру. Наконец большинство упало без чувств прямо на пол, только наиболее сильные успели попасть на лестницу и полезли вверх. Гриффин (старший по смене. — *Сост.*) оставался все время внизу. Он дал знак спустить веревку. Ее немедленно спустили. Он схватил ближайшего рабочего, быстро обвязал его поперек тела и отправил вверх. С большими усилиями он стащил в одно место находившихся в обмороке товарищей и, когда веревка вернулась, отправил остальных друг за другом точно таким же способом. Напоследок попался огромный ирландец, гигант по телосложению. И хотя Гриффин наполовину был ослеплен газом и сам находился в полубессознательном состоянии, он напряг все свои силы и отправил и этого гиганта наверх. За ним он хотел было вылезти и сам, но его окоченевшие пальцы соскользнули со стальной рамы отверстия, и он полетел назад в смертельную ловушку. Тотчас опустили веревку, и Гриффин, чувствуя это, очнулся и под влиянием последнего умственного напряжения приподнялся, быстро подвязал себя подмышки, и в таком виде его вытащили наружу. Шесть недель он оставался слепым; два человека пролежали несколько месяцев в больнице; один рабочий сошел с ума, а четверо других кессонщиков стали инвалидами, получив мучительную болезнь, известную под названием «корчи», которая часто приключается с людьми, работающими под большим воздушным давлением без известных предосторожностей.

А. Н. Кривомазов

ПОЛОНИЙ

История открытия этого радиоактивного элемента неразрывно связана с первыми работами Марии Кюри в области радиоактивных явлений. Очень интересно и поучительно проследить, как быстро (менее чем за полгода) Мария Кюри прошла путь от начальных экспериментов к прогнозу и последующему открытию полония.

Прежде всего отметим, что открыть полоний М. Кюри помог новый эффективный метод. В своей работе она использовала в качестве детектора излучений не фотопластинки, как А. Беккерель, а очень чувствительный и точный ионизационный электрометрический метод, позволявший быстро получать точную количественную информацию об энергии ионизирующих излучений. Поэтому работы М. Кюри ознаменовали собой новый и значительно более высокий этап в изучении радиоактивности по сравнению с работами ее предшественника А. Беккереля.

В начале 1898 г. Мария Кюри задалась вопросом: неужели уран является единственным известным элементом, способным испускать ионизирующее излучение? Она провела систематический поиск новых излучателей среди известных элементов и обнаружила, что этим свойством обладает также торий (несколько раньше М. Кюри это свойство тория открыл немецкий физик Герхард Карл Шмидт, но он не продолжил исследования в этой области). На большом числе примеров М. Кюри показала, что активны не только чистые уран и торий, но и их соединения, причем активность последних прямо пропорциональна количеству в них урана и тория. Это наблюдение заставило ее сделать чрезвычайно важный вывод, что спонтанное лучеиспускание является атомным свойством, а не молекулярным (на чем первоначально настаивал А. Беккерель), и этим свойством обладают только тяжелые элементы конца периодической системы.

Имелось лишь одно противоречие, которое, казалось, отрицало правоту этого вывода. Так, она обнаружила, что активность урановых минералов существенно превосходит активность содержащегося в них урана. Заинтересовавшись этим фактом, М. Кюри приготовила искусственные соединения урана, которые точно соответствовали урановым минералам по химическому составу. Сравнительное изучение посредством электрометрического метода активности естественных и искусственных солей урана показало, что активность первых всегда выше! Какой же вывод вытекал отсюда? Будучи совершенно уверена в надежности своих экспериментальных данных, М. Кюри сделала важный вывод: в естественных минералах урана содержатся в минимальных количествах еще неизвестные науке радиоактивные вещества, активность которых во много раз превосходит активность чистого урана!

Следующий этап работы был посвящен проверке этого прогноза и поиску новых высокоактивных радиоактивных веществ. На этой стадии к работе М. Кюри примкнул ее муж Пьер Кюри. В исследовании использовались присланные по их просьбе из Австрии несколько тонн промышленных отходов после добычи из них урана (урановой смоляной руды). Интенсивная химическая переработка этих отходов с непрерывным измерением активности всех фракций длилась несколько месяцев.

Наконец, летом 1898 г. супруги смогли сконцентрировать несколько миллиграммов сильно радиоактивной висмутовой фракции.

К этому времени стало очевидным, что предложенное А. Беккерелем название «урановые лучи» успело устареть. Ведь уран был не единственным веществом, испускающим характерное проникающее излучение. Нужен был общий термин для всего нового класса лучеиспускающих веществ. И Мария Кюри предложила новые названия: «радиоактивность» и «радиоактивные вещества» (от лат. radius — луч).

13 июля 1898 г. в лабораторном журнале супругов Кюри впервые появился символ «Po», вписанный рукой Пьера Кюри. А через пять дней на заседании Парижской Академии наук, 18 июля 1898 г., было заслушано совместное сообщение Пьера и Марии Кюри «О новом радиоактивном веществе в составе уранита». Ученые показали, что новое вещество значительно активнее чистого урана, а по своим физико-химическим свойствам напоминает висмут. Нового вещества в их распоряжении было так мало, что говорить с уверенностью о его элементарной природе было нельзя, хотя, по аналогии с ураном и торием, такой вывод напрашивался.

Поэтому их главный вывод был одновременно осторожен и ясен: «Если существование нового металла подтвердится, мы предлагаем назвать его полонием[1], по имени родины одного из нас».

К числу элементов, названных в честь какой-либо страны — галлий, рутений, германий, скандий, — прибавлялся новый «собрат».

Итак, полоний оказался первым естественным радиоактивным элементом, открытым радиометрическим методом. Но супруги Кюри в первой публикации еще неточно описали его химические и физические свойства. Это дало повод немецкому

[1] Подавляющее большинство элементов имеют латинское название. В данном случае в качестве корня названия использовано латинское Polonia — Польша.

химику В. Марквальду заявить в 1902 г. об открытии «радиотеллура».

Он так охарактеризовал это открытие: «Я назвал это вещество «радиотеллуром» временно, поскольку все химические свойства требовали того, чтобы его поместить в шестой группе на еще не занятое место элемента с несколько большим атомным весом, чем вес висмута... Элемент является более электроотрицательным, чем висмут, но более электроположительным, чем теллур; также его окись должна иметь скорее основные, чем кислотные свойства. Все это соответствует радиотеллуру... Для этого вещества можно было бы ожидать атомный вес около 210». В 1904 г. была проведена активная научная дискуссия в нескольких журналах, в ходе которых большинство ученых выступило за приоритет супругов Кюри в открытии этого элемента, названного ими полонием.

Первым в периодическую систему полоний поместил Ф. Содди в 1912 г.

Очень долго ученые могли работать только с микроколичествами соединений полония, лишь в 1946 г. был получен металлический полоний. Что же собой представляет этот элемент?

Элемент № 84 полоний является радиоактивным элементом VI группы периодической системы Менделеева. В настоящее время известно 25 радиоактивных изотопов полония с массовыми числами от 194 до 218; самым долгоживущим является искусственно полученный α-излучатель полоний-209 с периодом полураспада 103 года. Из природных изотопов полония самым долгоживущим является открытый П. и М. Кюри изотоп полоний-210 с периодом полураспада 138 суток. Практически все сведения о полонии получены с использованием полония-210, миллиграммы которого можно выделить не только из урановых минералов, но и получить по ядерной реакции нейтронов с висмутом.

Полоний — редкий элемент; содержание его в земной коре около $2 \cdot 10^{-15}$ %. В урановых рудах равновесное отношение урана к полонию составляет $1{,}9 \cdot 10^{10}$, а в равновесии с 1 г радия находятся 0,2 мг полония. Соответствующий подсчет показывает, что в урановых минералах почти в 20 млрд. раз меньше радия, чем урана, а полония еще в 5 тыс. раз меньше.

В свободном виде полоний — мягкий серебристо-белый металл. Его основные физические свойства: плотность — 9,3 г/см^3, темп. пл. — 254°С, темп. кип. — 926°С. По химическим свойствам полоний, как справедливо указывал еще В. Марквальд, ближе всего к теллуру. При нагревании на воздухе металл легко образует прочный оксид, его основные и кислотные свойства проявляются незначительно. Гидрид полония неустойчив. Полоний образует металлоорганические соединения и сплавы со многими металлами (Pb, Hg, Ca, Zn, Na, Pt, Ag, Ni, Be). Элементарный полоний существует в двух аллотропических модификациях. Кристаллы низкотемпературной модификации имеют кубическую решетку, а высокотемпературной — ромбическую. Фазовый переход из одной модификации в другую происходит при температуре человеческого тела (36,6°С), однако в обычных условиях переход происходит уже при комнатной температуре: полоний нагревает собственное радиоактивное излучение.

Наиболее важный изотоп — полоний-210. Накопление в лаборатории Кюри этого изотопа послужило важной предпосылкой к открытию в 1934 г. Ирен и Фредериком Жолио-Кюри искусственной радиоактивности. Но настоящая жизнь полония наступила лишь при его использовании в качестве важнейшей компоненты полоний-бериллиевых нейтронных источников, в которых α-частица полония бомбардирует бериллий:

$$^{9}_{4}\text{Be} + \alpha \longrightarrow {}^{12}_{6}\text{C} + n$$

Достоинством полоний-бериллиевого источника в ядерной физике является отсутствие сопровождающего γ-излучения, что характерно для радий-бериллиевых источников нейтронов. Полоний-бериллиевый источник дает высокий выход нейтронов (около $3 \cdot 10^6$ на 1 Кюри полония). Однако общим недостатком обоих нейтронных источников является широкий энергетический спектр испускаемых нейтронов.

Испускаемые полонием-210 α-частицы тормозятся даже тонкими слоями вещества; при этом их кинетическая энергия почти полностью превращается в тепловую, которую можно использовать для обогрева и преобразовать в электрическую. Электрические атомные элементы обладают длительным сроком службы.

В нашей стране, например, подобные элементы с успехом использовались на спутниках «Космос-84», «Космос-89», «Космос-90».

Будучи чистым α-излучателем, полоний-210 имеет много преимуществ по сравнению с другими источниками. Продукт его распада — стабильный свинец. Поэтому срок действия этого излучателя очень просто рассчитать: α-частицы достаточно массивны, и, следовательно, их кинетическая энергия велика. Чистые α-излучатели практически не требуют специальных мер защиты: проникающая способность α-частиц минимальна. Наконец, полоний-210 обладает самой высокой удельной мощностью излучения — 1210 Вт/см^3. Выделяемая им теплота способна расплавить и испарить полониевый источник. Чтобы этого избежать, полоний обычно сплавляют со свинцом (темп. пл. сплава — около 600°С). К сожалению, при этом резко уменьшается мощность полониевого источника, но, даже будучи «разбавлен» свинцом, полониевый источник остается достаточно мощным — примерно 150 Вт/см^3.

Получить необходимое количество полония-210 в наше время можно с помощью облучения нейтронами висмута-209 в атомных реакторах:

$$^{209}_{83}Bi + ^{1}_{0}n \xrightarrow{\gamma} ^{210}_{83}Bi; \quad ^{210}_{83}Bi \xrightarrow{\beta^-} ^{210}_{84}Po$$

Использование полония в космических исследованиях представляет в настоящее время главную и наиболее перспективную область применения. К сожалению, полоний-210 имеет малый период полураспада; другие изотопы полония — полоний-208 (период полураспада 2,9 года) и полоний-209 (период полураспада 103 года) — являются перспективными, но трудности их получения в настоящее время велики.

Любопытное применение находит полоний-210 на земле в качестве добавки в стандартных электродных сплавах. Такие сплавы необходимы при изготовлении запальных свечей высококачественных двигателей внутреннего сгорания. Излучаемые полонием α-частицы заметно снижают напряжение, требуемое для образования искры. Следовательно, запуск двигателя происходит значительно легче.

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

А. П. Пурмаль

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Через 30—50 лет двигатель, работающий на бензине, станет объектом музея истории материальной культуры человечества. Причиной этого будет не его техническое несовершенство и даже не то, что при работе такого двигателя в воздух, которым мы дышим, выбрасываются газы (CO, NO) и летучие вещества (бензпиррен, соединения свинца), разрушающе действующие на здоровье. Через десятки лет земные запасы нефти подойдут к концу.

Горючим, сжигаемым в двигателях внутреннего сгорания, станет, по-видимому, метиловый спирт или водород. Поскольку экономически оправданное, крупнотоннажное производство CH_3OH возможно лишь в результате проведения процесса:

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH,$$

т. е. опять таки с использованием водорода, развитие топливной энергетики будущего возможно лишь на основе дешевого водорода. Поэтому все чаще на страницах и научной и общей печати встречается термин «водородная энергетика». Проблемой получения водорода из доступного сырья занимаются сегодня во всех странах мира физики и химики, ученые и инженеры. Огромный масштаб будущего производства водорода возможен лишь из легкодоступного и практически неисчерпаемого сырья. На Земле богатым водородом сырьем, удовлетворяющим этим требованиям, является вода. Тем или иным способом, но именно из воды будут получать водород в эпоху грядущей водородной энергетики. Над решением проблем разложения воды и работают многотысячные коллективы исследователей мира, анализируя научную, техническую и экономическую сторону этой глобальной проблемы.

Проект нового водородного двигателя предложил изобретатель N (Некий). В трубку, заполненную катализатором, поступает вода: под действием катализатора она разлагается на водород и кислород:

$$H_2O \xrightarrow{\text{катализатор}} H_2 + {}^1/_2 O_2$$

Известно, что в обычных условиях водород и кислород не вступает в реакцию — их смесь может храниться долго. Смесь водо-

рода и кислорода поступает из каталитической трубки в рабочий цилиндр двигателя. Проскакивает электрическая искра, и смесь воспламеняется — быстро происходит реакция:

$$H_2 + {}^1/_2 O_2 = H_2O$$

При этом выделяется около 240 кДж теплоты на 1 моль (18 г) образовавшейся воды. Теплоемкость паров воды ≈ 34 Дж. Выделившаяся теплота нагреет пары воды на несколько тысяч градусов. В несколько десятков раз вырастает давление:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2},$$

и поршень двигателя совершит рабочий ход. При обратном движении поршня в атмосферу будут выброшены пары воды вместо вредных оксидов углерода, азота и той же воды, которые образуются при горении смеси бензина и воздуха в цилиндре двигателя.

«Этот двигатель совершенно не загрязняет атмосферу, — заканчивает изобретатель N описание своего проекта. — Я не указываю, какой катализатор нужно использовать для разложения воды на водород и кислород, но весь научно-технический опыт показывает, что для любой реакции можно подобрать катализатор».

Ну что же, двигатель действительно замечательный. Но N упустил еще одно важное свойство двигателя. Ведь если пары воды не выбрасывать в атмосферу, а снова направлять в трубку, заполненную катализатором, можно повторить описанный процесс, т. е. замкнуть цикл:

$$H_2O \xrightarrow{\text{катализатор}} H_2 + {}^1/_2\, O_2$$
$$\nwarrow \quad H_2O \; + \; \text{работа} \quad \swarrow$$

Двигатель изобретателя N не только «чистый», но и «вечный». Он может непрерывно совершать работу без затраты энергии. А проекты таких двигателей, как известно, не рассматриваются потому, что энергия не творится и не исчезает, а лишь переходит из одной формы в другую.

Ошибочное предложение N возникло из-за незнания одного из основных законов катализа: катализатор увеличивает скорость химической реакции, но не меняет положения равновесия. Для читателя, впервые знакомящегося с учением о химических процессах, понятия «скорость» и «равновесие» в применении к химическим системам требует пояснения.

Химическая реакция — это такое изменение веществ, при котором образуются и разрываются связи между атомами, т. е. одни вещества (вещество) превращаются в другие. Время, за

которое химическая система проходит путь от исходного состояния (реагенты) до конечного (продукты), характеризует скорость реакции. Количественной мерой пути, пройденного реакцией, служит изменение концентраций веществ. В курсе физики рассматриваются понятия средней и мгновенной скорости движения тел:

$$\bar{v} = \frac{\Delta s}{\Delta t} \text{ и } v = \lim_{\Delta t \to 0}\left(\frac{\Delta s}{\Delta t}\right),$$

где s, t, v — путь, время и скорость[1].

Подобным же образом выражают и скорость химических реакций:

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} \text{ и } v = \lim_{\Delta t \to 0}\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right),$$

где c, t, v — концентрация, время и скорость реакции.

Для реакции $H_2 + I_2 = 2HI$, например, скорость можно выразить через изменение концентрации любого из веществ. Если реакция протекает слева направо, концентрации водорода и иода будут уменьшаться, а концентрация иодоводорода — увеличиваться по ходу реакции. Для мгновенной скорости реакции можно записать выражение:

$$v = -\frac{\Delta [H_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta [I_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta [HI]}{\Delta t} \text{ при } \Delta t \to 0$$

Химические символы веществ, заключенные в квадратные скобки, обозначают концентрации этих веществ.

Основным законом кинетики — науки о скоростях химических реакций — является установленный опытным путем закон: скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ, т. е. для рассматриваемой реакции:

$$v = k [H_2][I_2],$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Физический смысл этого коэффициента стал понятным позднее, после создания молекулярно-кинетической теории веществ. Молекулы находятся в непрерывном движении, сталкиваются, разлетаются, ударяют в стенки сосуда. Для того чтобы произошла химическая реакция образования иодоводорода, молекулам водорода и иода надо столкнуться. Число же таких столкновений будет тем больше, чем больше молекул H_2 и I_2 содержится в объеме, т. е. чем больше будут величины $[H_2]$ и $[I_2]$. Но

[1] *limit* (lim) — в переводе с латинского означает предел, к которому стремится отношение $\frac{\Delta s}{\Delta t}$ при $\Delta t \to 0$.

молекулы движутся с разными скоростями, и суммарная кинетическая энергия двух сталкивающихся молекул будет различной. Если столкнутся самые быстрые молекулы водорода и иода, энергия их может быть такой большой, что молекулы «разобьются» на атомы иода и водорода, разлетающиеся и взаимодействующие затем с другими молекулами:

$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2H + 2I,$$

и далее:

$$H + I_2 \longrightarrow HI + I$$

Если энергия сталкивающихся молекул меньше, но достаточно велика для ослабления связей H — H и I — I, произойдет реакция образования иодоводорода:

$$\begin{matrix} H & & I & & H\text{—}I \\ | & + & | & \rightarrow & \\ H & & I & & H\text{—}I \end{matrix}$$

У большинства же сталкивающихся молекул энергия меньше необходимой для ослабления связей в H_2 и I_2. Такие молекулы тихо столкнутся и также тихо разойдутся, оставшись тем, чем они были, — H_2 и I_2. Поэтому не все, а лишь часть столкновений приводит к химической реакции.

Коэффициент пропорциональности k показывает число результативных, приводящих к реакции соударений при концентрациях $[H_2] = [I_2] = 1$ моль/л. Величину k называют константой скорости реакции. Но постоянна эта величина лишь при постоянной температуре. С повышением температуры увеличивается доля быстрых молекул, столкновения которых приводят к реакции, т. е увеличивается константа скорости. Химические реакции протекают тем быстрее, чем выше температура. Но увеличение константы скорости небезгранично. При какой-то температуре энергия молекул станет столь большой, что практически все соударения реагентов будут результативными. В случае химически активных частиц уже при обычной температуре реакция происходит при каждом столкновении частиц. Одна из таких сверхбыстрых реакций — хорошо известная реакция нейтрализации кислоты щелочью:

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$$

Другой тип сверхбыстрых реакций — взаимодействие атомов и осколков молекул — свободных радикалов. Так, при облучении воды рентгеновскими лучами или γ-лучами кобальтовой пушки разрывается связь H — OH и образуются атомы H и свободный радикал OH. Реакции $H + H = H_2$, $H + OH = H_2O$, $OH + OH = H_2O_2$ также происходят при каждом соударении.

Химические реакции обратимы. В смеси H_2 с I_2 при их соударениях образуются молекулы HI со скоростью

$$\frac{d[HI]}{dt} = k_1 [H_2][I_2]$$

По мере израсходования H_2 и I_2 скорость образования будет уменьшаться. В смеси будет расти число молекул HI и соответственно будет увеличиваться число столкновений между молекулами HI. При столкновении двух быстрых молекул HI будет происходить обратная реакция:

$$\begin{matrix} H & & H & & H\text{—}H \\ | & + & | & \rightarrow & \\ I & & I & & I\text{—}I \end{matrix}$$

Настанет такой момент, когда скорости образования иодоводорода из H_2 и I_2 и разложения иодоводорода на H_2 и I_2 сравняются

$$k_1[H_2][I_2] = k_{-1}[HI]^2$$

и состав системы больше изменяться не будет. О такой системе говорят, что она находится в равновесии. Состояние равновесия химической системы определяется равенством скоростей прямой и обратной реакций. Это равенство скоростей, т. е. динамическая природа равновесия, отличает истинное состояние равновесия от равновесия неустойчивого, ложного. В системе, находящейся в неустойчивом равновесии, не происходит изменения состава, как и в случае истинного равновесия. Но причина неизменности состава другая. К состоянию истинного равновесия различные химические системы приходят за различное время. При реакции H_3O^+ с OH^- равновесие

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$$

устанавливается практически мгновенно, а молекулы водорода и иода медленно переходят в молекулы иодоводорода. Скорость превращения может быть столь мала, что при измерении, даже в течение очень быстрого времени, не удается обнаружить изменения концентраций веществ. Это и есть состояние ложного, неустойчивого равновесия. В таком состоянии находится «гремучая» смесь водорода и кислорода, пласт торфяной крошки на воздухе, металлические изделия, раствор пероксида водорода и другие химические системы. Такие системы можно уподобить кегле, которая может стоять сколь угодно долго, но опрокидывается от толчка. Система же в состоянии истинного равновесия подобна игрушке «ванька-встанька» — толчком можно нарушить равновесие, но оно восстановится вновь. С ростом температуры скорость химических реакций, скорость приближения системы к равновесию увеличивается. Смесь водорода с кислородом превращается в воду, торф сгорает до оксида углеро-

да (IV) и воды, металлическая поверхность окисляется, пероксид водорода разлагается на воду и кислород.

Ускорить переход системы в состояние устойчивого равновесия можно не только повышением температуры, но и добавкой в химическую систему катализатора — вещества, которое к концу реакции остается неизменным. Развитие науки о катализе не достигло еще такого уровня, чтобы можно было предсказать, какое вещество будет в наибольшей мере ускорять ту или иную реакцию. Приходится поэтому испытывать различные вещества и искать среди них хороший катализатор, ускоряющий медленно идущий процесс установления равновесия. Эффект каталитического воздействия может быть очень велик, в особенности в случае системы, находящейся в неустойчивом равновесии. Но бесполезно искать вещество-катализатор, которое привело бы к протеканию химической реакции — изменению состава системы, если система эта находится в состоянии истинного равновесия. Это утверждение проще всего доказывается способом «от противного». Если бы катализатор изменял состав равновесной системы, не изменяясь при этом сам, можно было бы совершить работу, не затрачивая энергии: равновесная смесь веществ, проходя через слой катализатора, изменяла бы свой состав, а затем возвращалась бы в состояние равновесия, совершая при этом работу, как это и предложил изобретатель N. Осуществление такого процесса противоречит одному из основных законов природы — закону сохранения энергии.

Может показаться непонятным то, что катализатор ускоряет реакцию водорода с иодом, например, когда смесь молекул водорода, иода и иодоводорода неравновесна и «вдруг» перестанет действовать, когда концентрации этих веществ становятся равновесными. На самом деле никакого прекращения действия катализатора нет. Введение катализатора в равной мере увеличивает константы скорости прямой и обратной реакции. В отсутствие катализатора состояние равновесия определяется равенством:

$$k_1[H_2][I_2]=k_{-1}[HI]^2,$$

а в присутствии катализатора — равенством

$$k'_1[H_2][I_2]=k'_{-1}[HI]^2,$$

при этом

$$k'_1>k_1 \quad \text{и} \quad k'_{-1}>k_{-1}, \quad \text{но} \quad \frac{k_1}{k_{-1}}=\frac{k'_1}{k'_{-1}}$$

В равновесной системе в присутствии катализатора прямая и обратная реакции осуществляются с равными скоростями, но большими, чем в отсутствие катализатора. В чем же причина того, что небольшие добавки некоторых веществ ускоряют ту или иную реакцию. В самом общем виде ответ сводится к тому, что в присутствии таких каталитических добавок осуществляется иной механизм химического превращения.

Химическое уравнение, где в левой части стоит формула реагента, а в правой — продукт реакции, отражает лишь начальное и конечное состояние химической системы. И также как из одной точки города в другую можно попасть, пройдя или проехав по различным улицам — по многим путям, многими способами или механизмами может произойти переход от состояния «реагенты» к состоянию «продукты реакции».

Механизм процесса включает сумму реакций, посредством которых такой переход осуществляется. Так же как механизм устройства часов, швейной машины, электромотора, радиоприемника скрыт стенками корпуса этих предметов, скрыт от внешнего наблюдения и механизм химического превращения. Используя инструменты — отвертку, гаечный ключ, паяльник, тестер можно снять корпус и разобраться в устройстве этих предметов, в их механизме. Для химиков такими инструментами служат сегодня многочисленные приборы — спектрометры, хроматографы, приборы электронного и ядерного магнитного резонанса, лазерные устройства и другие средства экспериментального исследования механизмов химических превращений. Используя эти приборы и методы исследователь получает возможность установить природу и концентрацию промежуточных веществ, активных промежуточных частиц — ионов и радикалов. В комбинации реакций, составляющих механизм процесса, имеется обычно одна, наиболее медленная реакция, которая и определяет скорость всего процесса в целом. Так, например, простая по виду реакция разложения пероксида водорода:

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O+O_2 \qquad (1)$$

осуществляется в результате трех реакций:

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^- \qquad (2)$$

$$HO_2^- + H_2O_2 \longrightarrow H_2O+O_2+OH^- \qquad (3)$$

$$OH^- + H^+ \rightleftarrows H_2O \qquad (4)$$

Сложив уравнения (2), (3), (4), получим суммарное уравнение реакции (1). Реакции (2) и (4) протекают быстро до установления равновесных концентраций. Реакция же (3) медленная; соответственно скорость всего процесса определяется уравнением

$$v=k_3[HO_2^-][H_2O_2]$$

Ускорить этот процесс можно, лишь изменив механизм его, так чтобы реакцией, лимитирующей скорость всего процесса, стала бы другая, протекающая с большей скоростью, чем реакция (3).

Понятие лимитирующей реакции легко понять на простом примере из жизненного обихода. Представьте, как в жаркий

день десятки горожан едут на пляж, расположенный на другой стороне реки. К реке они подходят пешком, подъезжают на велосипедах, машинах и встают в длинную очередь, потому что переправа на другой берег происходит по узкому пешеходному мостику со скоростью, скажем, 100 человек в минуту. Подвозя людей к реке дополнительным транспортом, можно лишь увеличить очередь к мостику, но не скорость процесса попадания из города на пляж. Переход через мостик является самой медленной стадией, определяющей скорость всего процесса. Ускорить процесс можно, изменив способ, механизм переправы через реку: вместо или в дополнение к мостику — паром, лодка, катер. При этом может оказаться, что ждать у переправы уже не придется. Лимитирующей стадией, определяющей скорость процесса, станет переезд из города к реке. В этих новых условиях подвоз к реке на автобусах — ускорение стадии, ставшей лимитирующей, приведет вновь к увеличению скорости всего процесса. Это и есть аналогия химического, многостадийного процесса и ускоряющего воздействия катализаторов.

Если в раствор пероксида водорода добавить небольшое количество ионов железа, скорость реакции возрастает в сотни и тысячи раз. Химический процесс при этом пойдет совсем по другому, более длинному, но более быстрому пути:

$$HO_2^- + Fe^{3+} = Fe^{2+} + HO_2 \quad (5)$$

$$\dot{H}O_2 + Fe^{3+} = Fe^{2+} + O_2 + H^+ \quad (6)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 = Fe^{3+} + \dot{O}H + OH^- \quad (7)$$

$$OH^- + H_2O_2 = H_2O + H\dot{O}_2 \quad (8)$$

$$Fe^{2+} + H\dot{O}_2 = Fe^{3+} + HO_2^- \quad (9)$$

$$OH^- + H^+ = H_2O$$

Если сложить все эти реакции, мы снова получим суммарное уравнение (1), не включающее ионов железа. Но скорость реакции будет тем больше, чем больше концентрация ионов железа.

Если добавить в раствор пероксида водорода биологический катализатор, называющийся каталазой, скорость реакции (1) возрастет и будет больше, чем от добавки ионов железа. При этом разложение пероксида водорода будет происходить по другому механизму, чем в случае ионов железа:

$$H_2O_2 + \text{кат.} = H_2O_2 \cdot \text{кат.} \quad (10)$$

$$H_2O_2 \cdot \text{кат.} + H_2O_2 = 2H_2O + O_2 + \text{кат.} \quad (11)$$

Кстати, многим приходилось наблюдать эту реакцию. Белая пена, появляющаяся при смачивании ранки раствором пероксида водорода, — это пузырьки кислорода, появляющиеся при разложении H_2O_2 каталазой, которая содержится в красных кровяных тельцах — эритроцитах. Разложение пероксида водорода можно ускорить, если опустить в раствор серебряную или медную пластинку, или если насыпать порошок угля. Механизм процесса будет другим, чем при добавках ионов железа, каталазы, но общим будет то, что во всех случаях реакция происходит по обходному пути, не включающему медленную стадию *3*.

Интересен эффект смешанного катализа. Пусть из двух веществ (I и II) лишь добавка I вызывает ускорение реакции. Но если ввести оба вещества, ускорение реакции происходит в большей степени. Введя вещество, I, мы создали возможность «обхода» лимитирующей стадии. Но в новом механизме протекания процесса в присутствии катализатора I также существует какая-то лимитирующая стадия. Добавки вещества II приводят к иному, более быстрому механизму осуществления этой стадии и тем самым увеличивают скорость каталитического процесса. Идеальным примером смешанного катализа являются химические процессы, проходящие в живой клетке. До двух тысяч реакций, складывающихся из различных последовательных стадий, происходит внутри такого химического микрокомбината. При этом все стадии осуществляются каталитически под действием природных катализаторов — ферментов.

От такого совершенства далеки современные химические производства, широко использующие различные «рукотворные» катализаторы — металлы, оксиды, соли, кислоты и основания, ионы металлов переменной валентности, различные металлокомплексные соединения. Общим признаком, объединяющим все эти столь различные соединения и биологические катализаторы, является циклический механизм их действия. Катализатор образует с одним из исходных веществ соединение, которое реагирует с другим веществом (со скоростью много большей, чем скорость лимитирующей стадии, в отсутствие катализатора). При протекании такой реакции образуются продукты реакции и катализатор, вновь вступающий во взаимодействие с исходным веществом.

Для реакции $A + B \rightarrow C$ в присутствии катализатора E этот циклический механизм можно в простейшем случае представить как

$$E + A \rightleftarrows EA$$

$$EA + B \longrightarrow C + E$$

Складывая эти две реакции, получим результирующее химическое уравнение

$$A + B \xrightarrow{E} C$$

Каталитическими свойствами будет обладать не всякое вещест-

во Е, образующее соединение с А, а лишь то, которое активирует А, повышает его реакционноспособность при вхождении в состав соединения с катализатором ЕА.

Сегодня уже накоплен большой опыт, позволяющий не прибегать к опробованию тысяч веществ в поисках каталитически активного для той или иной реакции. Отобраны лучшие катализаторы для наиболее важных процессов — окисления SO_2 до SO_3 в производстве серной кислоты, синтез NH_3 из N_2 и H_2, окисления NH_3 до оксидов азота в производстве азотной кислоты и др. Однако путь совершенствования катализаторов далек от завершения, если сравнивать наши успехи в этой области с достижениями природы.

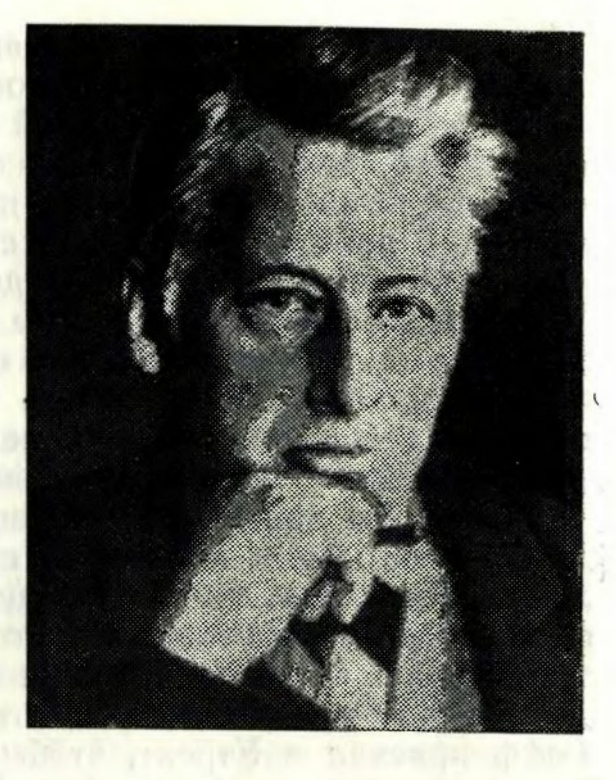
Важнейший процесс фиксации атмосферного азота в форме аммиака осуществляется в присутствии синтетического катализатора при 400°С и давлении $4 \cdot 10^7$ Па, а в живой клетке с ее наборами ферментов процесс фиксации азота в форме нитрат-ионов проходит при обычных температурах и давлении. Углубление наших знаний о природе каталитического действия различных веществ, поиск новых катализаторов — трудное, но увлекательное занятие, успех которого определяется глубиной познания механизмов химических превращений и, конечно, четким пониманием основных законов кинетики и катализа.

В. А. Крицман

ЖИЗНЬ И ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ Я. Г. ВАНТ-ГОФФА

30 августа 1852 г. в семье врача в Роттердаме (Голландия) родился сын — Якоб Генрих Вант-Гофф, ставший впоследствии крупнейшим физико-химиком мира. Работы Я. Г. Вант-Гоффа заложили основы трех основных областей современной химии — кинетики, учения о растворах и стереохимии. Очень рано сказались его большие способности к естественным наукам. Уже первый школьный учитель отмечал, что Я. Вант-Гофф был самым прилежным и способным учеником, особенно он любил математику. Одновременно мальчик получал первые призы за пение и игру на рояле в школе «Общества содействия музыкальному искусству» и увлекался коллекционированием насекомых.

В этой богатой интересами жизни маленького Я. Вант-Гоффа до пятнадцати лет не было места для химии. Лишь в 1867 г. он поступил в школу второй ступени и впервые начал изучать химию. Новая наука очень понравилась Я. Вант-Гоффу. Все свое свободное время он посвящал химическим опытам. Нередко вместе со своим другом Я. Вант-Гофф проникал по воскресеньям в школу, чтобы продолжить эксперименты. Когда швейцар сообщил об этом директору школы, юным химикам было строго-настрого запрещено работать без наблюдения взрослых.



Якоб Генрик Вант-Гофф
(1852—1911).

Впоследствии эти опыты были перенесены на квартиру Я. Вант-Гоффа, куда зрителями приглашались его соученики и их родители.

В июне 1869 г. Я. Вант-Гофф выдержал первым по провинции Южная Голландия абитуриентский экзамен для поступления в Высшую политехническую школу в Дельфте. Уже в то время он хорошо представлял потенциальные возможности химии. На вопрос экзаменатора, как далеко может идти органический синтез, 17-летний выпускник средней школы ответил: «До клетки». Но для того чтобы химия действительно была в состоянии дойти до клетки, нужен был долгий путь, заметными вехами на котором оказались работы Я. Вант-Гоффа.

Завершив трехгодичный курс в Высшей политехнической школе за два года, молодой технолог поступил в 1871 г. на первый курс Лейденского университета. Он много времени уделял зоологии, философии, глубоко знал поэзию, особенно английскую. Его идеалом в то время был Д. Байрон. В письме отцу Я. Вант-Гофф писал: «Если бы я не был пленен исключительно субъективным Байроном, то я вскоре превратился бы в высушенный наукой конгломерат»[1] Более того, в то время он думал целиком посвятить себя поэзии и даже послал сборник своих стихов знакомому литератору, который не посоветовал Я. Г. Вант-Гоффу стать поэтом. В значительной степени это заставило Я. Вант-Гоффа более практически отнестись к выбору своего будущего. «Время мечтаний прошло, — писал он отцу в 1872 г. — Звон башни как бы дергает меня за уши и заставляет садиться за работу над дифференциальными исчислениями»[2].

Я. Вант-Гофф успешно сдал кандидатский экзамен 21 июня 1872 г. по математике и физике. Но, как он впоследствии вспоминал, интерес к химии проявился вновь, и он отправился на несколько месяцев в Бонн к А. Кекуле — немецкому химику, много и плодотворно работавшему в области классической тео-

[1] Цит. по кн.: Блох М. А. Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., 1923, с. 13.
[2] Там же, с. 14—15.

рии химического строения органических соединений. Лаборатория А. Кекуле произвела огромное впечатление на Я. Вант-Гоффа. Это храм, вызывающий чувство преклонения перед тем, что велико, так он описывал свои первые впечатления отцу. «Хотя Бонн дает к ним много поводов, но от большинства приглашений проводить вечера в студенческих кружках я отказываюсь, потому что я вечером довольно утомлен от 9-часового стояния в лаборатории. Кроме того, я хочу и должен много заниматься, так как хочу найти нечто новое»[1]. В результате более чем полугода работы Я. Вант-Гофф значительно усовершенствовал методы своих исследований и синтезировал некоторые соединения (например, пропионовую кислоту).

А. Кекуле дал высокую оценку научной деятельности молодого ученого: «Он выделялся прекрасными познаниями в различных отраслях химии и, будучи уже искусным в постановке опытов, занимался частью изготовлением химических препаратов, частью самостоятельными исследованиями, обещающими дать крайне интересные результаты»[2]. В июне 1873 г. Я. Вант-Гофф приехал в Утрехт, чтобы подготовиться к сдаче докторского экзамена по философии. В начале 1874 г. он очутился в лаборатории знаменитого французского химика-органика Ш. Вюрца. Во время пребывания в Париже у Я. Вант-Гоффа, как отмечал Ш. Вюрц, проявились выдающиеся способности к занятиям по практической химии. Тогда он выдвинул идею о пространственном строении соединений, которая явилась основой стереохимии. Какими знаниями надо обладать, чтобы в 22 года опубликовать статью о расположении атомов в пространстве. Она позволила рассмотреть с единой точки зрения многие неясные в то время случаи изомерии.

В 1875 г. работа Я. Вант-Гоффа появилась на французском языке. Но только после ее перевода в 1877 г. на немецкий язык под названием «Положение атомов в пространстве» с предисловием известного химика И. Вислиценуса ученые обратили внимание на идеи своего голландского коллеги.

Однако новизна и смелость взглядов тогда еще малоизвестного молодого химика не всеми учеными была принята. Немецкий химик Г. Кольбе в резком и нетерпимом тоне дал отповедь «молокососу», осмелившемуся выступить с критикой общепринятых теоретических положений. По мнению Г. Кольбе, на эту работу Я. Вант-Гоффа не следовало бы обращать внимания, если бы один выдающийся химик не оказал этой затее своего покровительства, восхваляя ее как научную работу. «Некоему Вант-Гоффу, занимающему должность в утрехтском ветеринарном училище, очевидно, не по вкусу точные химические исследования. Он счел более приятным сесть на Пегаса (вероятно, взятого напрокат из ветеринарного училища) и поведал миру то, что он узрел с химического Парнаса при своем смелом полете, — о расположении атомов в пространстве». Как видно, этот отзыв в большей мере, пожалуй, характеризует человеческие качества Г. Кольбе, чем работу Я. Вант-Гоффа. Идеи Вант-Гоффа были подтверждены учеными. Так, лауреат Нобелевской премии немецкий химик Эмиль Фишер писал впоследствии: «Я живо вспоминаю, как мой учитель Адольф Байер в 1885 г., когда Вант-Гофф прислал ему свою первую французскую брошюру с несколькими моделями, явился в лабораторию и заявил нам: «Опять в нашу науку вводится действительно хорошая, новая мысль, которая принесет богатые плоды»[1]. Поддержка ученых-химиков позволила Я. Вант-Гоффу стать преподавателем в Амстердамском университете. По рекомендации Я. Гуннинга и Ш. Вюрца Я. Вант-Гофф стал в 1877 г. лектором (он читал курс теоретической химии и основ физической химии), а через год профессором химии, минералогии и геологии. Интересно, что уже в это время четко определились у Я. Вант-Гоффа принципы научной работы, которые впоследствии привели его ко многим открытиям. Так, вступительная лекция Я. Вант-Гоффа в Амстердамском университете называлась «О пользе теории в науке»; став профессором, он в первой лекции рассмотрел роль фантазии в науке.

Во время пребывания в Амстердамском университете Я. Вант-Гофф написал, пожалуй, наиболее значительные свои работы, к которым в первую очередь следует отнести основную для формирования химической кинетики монографию «Очерки по химической динамике» (1884). В этой книге впервые четко сформулированы законы формальной кинетики: введено представление о молекулярности реакций и приведена их классификация, заложена возможность для выявления механизма влияния температуры на ход химических превращений. По существу развитие химической кинетики в конце XIX — начале XX в. состояло в совершенствовании основных положений, высказанных Я. Вант-Гоффом. Действительно, эту книгу правильнее было бы назвать, по предложению ученика и биографа Я. Вант-Гоффа крупного голландского химика Э. Когена, не «Очерки по химической динамике», а «Химическая революция». Современники Я. Вант-Гоффа сразу же оценили значение такой работы, в которой изложено учение о химическом сродстве, о скоростях химических превращений и химических равновесиях.

После этой работы Я. Вант-Гофф приступил к изучению природы растворов. Здесь он теоретически и экспериментально доказал важное положение: законы для газов применимы и в

---

[1] Цит. по кн.: Блох М. Н. Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., 1923, с. 17—18.

[2] Там же, с. 26.

[1] Цит. по кн.: Блох М. А. Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., 1923, с. 32—33.

случае очень разбавленных растворов. Эти идеи Я. Вант-Гоффа были развиты многими учеными, что привело к созданию важных химических теорий. Так, впоследствии известный шведский химик Сванте Аррениус разработал положения теории электролитической диссоциации.

В конце 1884 г. Я. Вант-Гофф стал признанным авторитетом в области физической химии и некоторых вопросов физики. В 1887 г. он вместе с немецким ученым В. Оствальдом издавал важный для становления физической химии международный «Журнал физической химии».

В 1889 г. известное Немецкое химическое общество в Берлине оказало большую честь 37-летнему ученому, избрав его своим почетным членом. Амстердамский городской совет, чтобы удержать в университете знаменитого ученого, выделил довольно значительные средства для постройки и оборудования нового научно-исследовательского института. В 1894 г. немецкий физик Макс Планк прибыл в Амстердам просить Я. Вант-Гоффа занять кафедру физики в Берлинском университете. И, наконец, в 1895 г. ученый был избран членом Прусской Академии наук. Для него специально был построен Физико-химический институт в Шарлоттенбурге — пригороде Берлина. Здесь в 1896 г. проводились исследования по геологии, минералогии, кристаллографии, физической химии и др.

Под руководством Я. Вант-Гоффа были изучены сложные минеральные системы стассфуртских месторождений в Германии. Это послужило основой для создания промышленности минеральных солей.

В эти годы Я. Вант-Гофф также читал курс физической химии, в котором он развил высказанные ранее теоретические положения в области кинетики, термодинамики, рассмотрел природу связи между физическими, а также химическими свойствами веществ и их строением. Эти лекции, изданные с 1898 по 1900 г. соответственно тремя выпусками (тетрадями) под общим названием «Лекции по теоретической и физической химии», были почти сразу же переведены на английский, французский и русский языки. Они явились ценным пособием для студентов, желавших ознакомиться с новыми идеями в физической химии.

Научный авторитет Я. Вант-Гоффа был велик. Он неоднократно участвовал в международных конгрессах химиков, в ноябре 1893 г. ученый получил золотую медаль Королевского химического общества (медаль Дэви) за свою работу по стереохимии (1874), на которую так нападал Г. Кольбе. Через год президент Франции в знак признания международного характера научных заслуг Я. Вант-Гоффа наградил его орденом Почетного Легиона, а в декабре 1901 г. Шведская Академия наук присудила Я. Вант-Гоффу первую в истории Нобелевскую премию «За открытие законов химической динамики и осмотического давления в растворах».

Безвестный ранее преподаватель Утрехтского ветеринарного института за четверть века превратился в ученого физико-химика, удостоенного Нобелевской премии. Популярность Я. Вант-Гоффа была так велика, что в день празднования 25-летнего юбилея защиты докторской диссертации в 1899 г. он неожиданно получил телеграмму: «Известному во всем мире голландцу, основателю стереохимии, в сегодняшний день свое теплое приветствие приносят чиновники Амстердамского телеграфа»[1]. Награды, почести, конгрессы, поездки не являлись для ученого главным. Как всегда, основной интерес для него представляла работа.

Еще не кончив исследование образования соляных минеральных систем, он записывает в своем дневнике: «29 ноября 1905 г., синтетическое действие энзимов следует, вероятно, искать в растениях»[2]. Заканчивая исследование соляных систем, он писал: «Мне самому это дало возможность расстаться с проблемой соли и направить мои силы по совершенно другому направлению. Для этой цели правительство предоставило мне в Даалеме (пригород Берлина.— *В. К.*) кусок земли, где будет построена моя новая и, вероятно, последняя лаборатория»[3].

По этой теме Я. Вант-Гофф успел представить в Берлинскую Академию наук лишь две заметки о синтетическом действии энзимов. Даже по этим первым попыткам подхода к проблеме можно видеть, как широко и смело ученый хотел рассмотреть механизм образования органических веществ в растениях под влиянием солнечной энергии. Но его здоровье в конце 1910 г. значительно ухудшилось, 29 февраля 1911 г. он умер.

То, что сделал Я. Вант-Гофф для физической химии, навсегда останется в «золотом фонде» классических работ мировой науки.

Н. М. Эмануэль

АКАДЕМИК Н. Н. СЕМЕНОВ — ОСНОВАТЕЛЬ СОВЕТСКОЙ ШКОЛЫ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

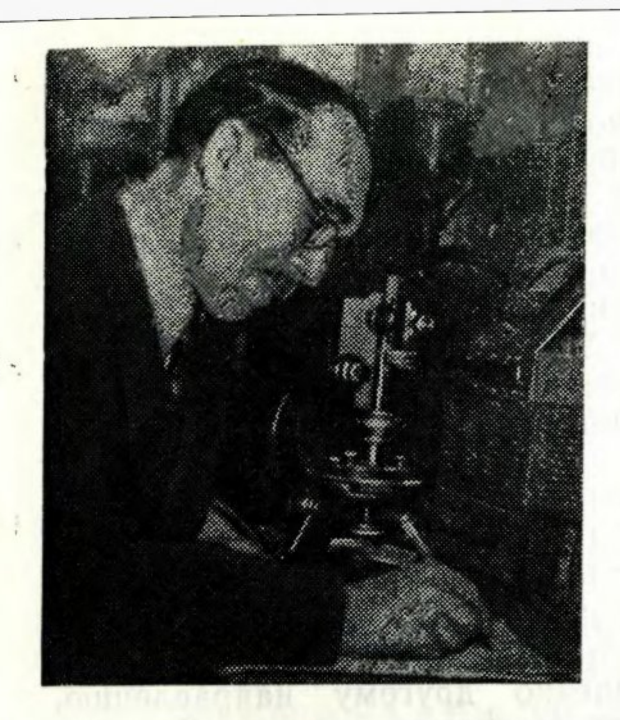
Представление о том, что химическая реакция протекает во времени, возникло, несомненно, еще у первых химиков, сознательно наблюдавших химические явления. Сосредоточив свое внимание на конечном этапе реакции, они рассматривали время как фактор, необходимый для превращения исходного вещества в конечный продукт. Меняя условия проведения процессов (применяя, например, умеренное или интенсивное нагревание сосуда, в котором заключено превращаемое вещество), можно было за-

---

[1] Цит. по кн.: Блох М. А. Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., 1923, с. 43.

[2] Там же, с. 44.

[3] Там же, ч. II, 1923, с. 55—56.



Николай Николаевич Семенов (р. 1896).

метить, что в зависимости от этих условий реакция протекает быстрее или медленнее, скорость ее является большей или меньшей.

Однако путь от этих качественных представлений до научной формулировки понятия скорости химической реакции оказался долгим. Только в начале второй половины прошлого столетия было дано строго количественное определение скорости реакции, как изменения количества превращающегося вещества в единицу времени в единице объема зоны, в которой протекает химическая реакция. От этой даты можно исчислять «возраст» химической кинетики — учения о химическом процессе, его скорости, закономерностях развития во времени и механизме химического превращения. С большим удовлетворением можно констатировать, что русские и советские химики вносят в развитие кинетики большой вклад на протяжении почти трех четвертей времени ее официального существования как науки.

Решающую роль в развитии химической кинетики приобрело рассмотрение химических превращений на основе химической физики — физики химических процессов.

Выяснение природы химических сил, связывающих атомы и молекулы, изучение детального механизма химических процессов и установление внутренних закономерностей многочисленных явлений, сопровождающих течение химических реакций, — эти вопросы столь важные для развития химической кинетики, являются одновременно главными задачами химической физики.

Если в самых простых случаях оказалось, что скорость процесса определяется только концентрациями исходных веществ, то в других случаях на ход химического превращения влияло появление конечных продуктов реакции. Иногда эти вещества тормозят процесс, иногда существенно его ускоряют. Совсем не безразлично, в каких сосудах проводится химическая реакция — в стеклянном, металлическом или в сосуде, внутренняя поверхность которого покрыта каким-либо специальным материалом.

Многие реакции оказались необычайно чувствительными к небольшим добавкам некоторых химических соединений. Несколько сотых долей процента таких веществ могли либо полностью прекратить реакцию, либо сильнейшим образом ее стимулировать.

В Советском Союзе химическая кинетика развивалась особенно интенсивно и по многим направлениям завоевала признанный мировой авторитет. В СССР возникло много специализированных научных центров, сделавших предметом своих исследований химическую кинетику. Пионером такого рода исследований является Институт химической физики Академии наук СССР, возглавляемый Николаем Николаевичем Семеновым.

Советская наука внесла особенно значительный вклад в развитие учения о цепных реакциях, главным образом в результате работ академика Н. Н. Семенова, его научной школы и многочисленных учеников и последователей как в СССР, так и во всем мире.

Впервые представление о химических цепях возникло в 1913 г. в результате фотохимических опытов М. Боденштейна. При освещении смеси водорода с хлором на каждый поглощенный хлором квант света образуется до 10^6 молекул хлороводорода. М. Боденштейн объяснил это явление, введя в науку представление о цепном механизме реакции.

В. Нернст (1918) установил действительный химический механизм этой реакции. Он выдвинул концепцию о том, что в основе развития цепей в реакции хлора с водородом лежит взаимодействие атомов хлора, образующихся под действием света ($Cl_2 + h\nu \longrightarrow Cl + Cl$), с молекулами водорода ($Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$) и взаимодействие возникающих при этом атомов водорода с молекулами хлора ($H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$). Эти атомы хлора начинают новый цикл. Процесс состоит как бы из повторяющейся последовательности отдельных звеньев и поэтому получил название «цепная реакция».

Это представление явилось основой дальнейшего развития теории цепных процессов как сложных химических реакций, отличительной особенностью которых является возникновение в ходе реакции валентно ненасыщенных активных промежуточных веществ — атомов и свободных радикалов, способных передавать свободную валентность другим частицам, в результате чего каждый возникающий радикал вызывает цепь превращений, вовлекая в реакцию большое число молекул исходного вещества.

Однако, несмотря на отдельные успешные попытки применения концепции В. Нернста, последняя продолжала, по словам Н. Н. Семенова, оставаться «как бы отдельным исключением среди всех реакций химии, которые по-прежнему продолжали трактоваться с точки зрения старых представлений». Неполнота этих представлений становилась все более ощутимой, что подтверждали и накопившиеся к 20-м годам наблюдения и факты, относящиеся к явлениям, которые не находили объяснения на основе старых представлений.

В 1925 г. в Ленинградском физико-техническом институте Ю. Б. Харитон и З. Ф. Вальта обнаружили интересные явления. Изучая свечение паров фосфора в присутствии кислорода при низких давлениях, они заметили, что свечение при впуске кислорода в откачиваемый сосуд наступает не сразу, а по достижении определенного критического давления кислорода. Опыты показали, что при давлениях кислорода ниже критического реакция практически протекает с неизмеримо малой скоростью, а при переходе давления через критическое значение — начинает бурно развиваться. Такое бурное развитие процесса приводит к образованию в зоне реакции значительного числа возбужденных молекул — продуктов реакции (несущих теплоту реакции, еще не успевшую рассеяться при соударениях с другими молекулами), которые, переходя в нормальное состояние, испускают свет. Эти и другие явления выходили за рамки существовавших представлений о механизмах химических превращений.

Н. Н. Семенов объяснил эти явления, предположив, что реакция кислорода с парами фосфора является цепной, причем цепи могут обрываться в результате гибели на стенках реакционного сосуда атомов и радикалов, ведущих цепь реакции. Тогда при малых давлениях реакция должна развиваться медленно, так как доступ активных частиц к стенкам сосуда тем легче, чем меньше давление.

Н. Н. Семенову и А. И. Шальникову удалось показать, что в сосуде большого диаметра «критическое давление» небольшое, поэтому воспламенение наступает легче. Наряду с «критическим давлением» существует также некоторый «критический размер» реакционного сосуда. Не менее неожиданными оказались результаты опытов с добавлением инертных газов.

Н. Н. Семенов предполагал, что в подобного рода процессах, кроме нижнего предела воспламенения, при повышении давления в системе должно протекать также явление «верхнего предела» воспламенения. Выше этого предела вспышка исчезает, уступая место медленной реакции окисления. Дело здесь заключается в том, что в некоторых случаях может происходить захват атомов или радикалов, обычно превращающихся в результате дальнейших реакций в конечные продукты, какой-либо третьей молекулой (инертного газа или продукта распада). Это предотвращает дальнейшее развитие цепи и обуславливает появление верхнего предела воспламенения.

Результаты этих экспериментов были опубликованы Н. Н. Семеновым в 1926 г. в статье «О некоторых химических реакциях».

Для объяснения явлений, наблюдавшихся при окислении паров фосфора, Н. Н. Семенов выдвинул ставшую вскоре чрезвычайно популярной идею о разветвлении цепных реакций, в которых может происходить прогрессивное умножение числа свободных радикалов, а следовательно, и прогрессивный рост скорости химической реакции вплоть до воспламенения. Им была развита теория обрыва цепей на стенках сосуда. Одновременно с С. Н. Хиншельвудом им была развита теория обрыва цепей в объеме реакционного сосуда. Рассматривая роль стенки сосуда в протекании реакции, Н. Н. Семенов не сводил ее лишь к обрыву цепей. Он считал, что на твердых поверхностях могут происходить реакции зарождения и разветвления цепей. Это нашло подтверждение в многочисленных опытах.

Впервые четкое изложение взглядов на возможность цепного воспламенения дал в 1928 г. Н. Н. Семенов в работе «К теории процессов горения». Была развита общая теория цепных химических реакций. Само существование цепных реакций возможно вследствие возникновения в ходе процесса свободных атомов и радикалов — активных центров реакции. Высокая реакционная способность свободных атомов и радикалов (малая энергия активации) и неуничтожаемость свободной валентности при их взаимодействии с молекулами делает возможным существование цепи химических превращений.

Н. Н. Семенов и его сотрудники открыли в 1928—1930 гг. предельные явления при окислении паров серы, водорода, оксида углерода (II), сероуглерода. Тем самым было умножено число примеров цепного воспламенения и показана распространенность цепных разветвленных реакций.

В работах Н. Н. Семенова была рассмотрена еще одна важная особенность цепных процессов. Им было показано, что в некоторых случаях разветвления происходят не в результате реакции активного центра с молекулой исходного вещества, а вследствие распада на радикалы сравнительно устойчивого промежуточного продукта, образовавшегося в ходе цепной реакции. В этом случае разветвления происходят как бы с задержкой, они «запаздывают», и процесс развивается медленно. Процесс сохраняет особенности цепной разветвленной самоускоряющейся реакции, но может протекать и непрерывным путем. Происходит медленное самоускорение реакции, начальные вещества расходуются, и процесс прекращается. Н. Н. Семенов назвал этот класс цепных реакций «вырожденными взрывами», а тип происходящих при этом разветвлений — «вырожденными разветвлениями». К таким реакциям с вырожденными разветвлениями относится, в частности, важный класс химических превращений — процессы окисления углеводородов.

Н. Н. Семеновым были развиты общие теории цепных химических реакций, значение которых велико. Цепная теория неразветвленных и особенно разветвленных цепных процессов позволяет объяснить многочисленные особенности протекания химических реакций. На основании этой теории неоднократно предсказывались новые, еще не открытые явления, которые вслед за тем обнаруживались на опыте. Основы теории цепных реакций изложены Н. Н. Семеновым в его монографии «Цепные реакции» (1934). В 1935 г. монография была издана в Англии.

С тех пор этот фундаментальный труд стал настольной книгой всех ученых, работающих в области химической физики.

Ныне уже невозможно себе представить ни одной кинетической работы, в какой бы стране ее ни выполнили, без детального анализа механизма изучаемого процесса. Постановка Н. Н. Семеновым самой проблемы изучения активных центров и промежуточных продуктов сложных реакций была исключительно смелой.

Позже Н. Н. Семенов высказал точку зрения (1951), что процессы, протекающие на твердых поверхностях (твердых катализаторах), могут также развиваться по цепному механизму. При этом роль активных центров цепной реакции должны играть свободные валентности на поверхности катализатора. В 1955 г. Н. Н. Семенов с сотрудниками развил качественную теорию цепных реакций на каталитических поверхностях для случая кристалла с ионными связями.

С большой настойчивостью Н. Н. Семенов ставил в институте работы по выявлению роли твердых поверхностей в ходе химических процессов. Цикл теоретических и экспериментальных работ, выполненных сотрудниками института, по изучению каталитических процессов является фундаментальным вкладом в науку.

Химическая кинетика уверенно вступила на путь познания детального механизма цепных процессов и создания на этой основе новых эффективных приемов управления ими.

В 60-х годах Н. Н. Семенов и сотрудники открыли, что при образовании возбужденных молекул, богатых энергией, при их реакциях могут возникать свободные радикалы. Это приводит к разветвлению цепи и ускорению химического превращения.

При цепной реакции фтора F_2 с водородом H_2 в элементарной стадии $F+H \longrightarrow HF^*+H$ возникает возбужденная молекула HF^*. Выделяющаяся при этом энергия более чем вдвое превышает энергию связи F—F в молекуле фтора, вследствие чего возможно образование новых атомов фтора. Поэтому один первичный атом дает три новых атома фтора; происходит разветвление цепи — «энергетическое разветвление», поскольку каждый из этих атомов начинает новые цепи химических превращений.

К настоящему времени энергетические разветвления обнаружены также в реакциях газофазного фторирования дейтерия, фтор- и хлор-замещенных метана, этана и других соединений, хлорирования непредельных соединений в присутствии кислорода, в некоторых реакциях термического распада.

Реакции с энергетическими разветвлениями являются новым обширным классом реакций с присущими ему закономерностями. В 1976 г. этот цикл работ Н. Н. Семенова и сотрудников был зарегистрирован как открытие. Большое теоретическое значение открытия состоит в том, что оно является существенным шагом

в развитии теории цепных реакций, в понимании природы критических явлений в газофазных реакциях.

Теория цепных процессов с энергетическими разветвлениями нашла также и важное практическое применение. Выводы из этой теории используются при создании лазеров, основанных на реакции водорода и дейтерия с фтором. Найдены также новые возможности управления цепными процессами с целью получения того или иного продукта.

В этом же году Н. Н. Семенову была присуждена Ленинская премия за цикл работ в области кинетики сложных химических реакций.

Прочно связываются во всей мировой науке с именем Н. Н. Семенова и его сотрудников исследования в области цепных реакций горения и взрывов. Главные направления их деятельности — изучение процессов теплового взрыва, распространения пламени, быстрого горения и детонации. В результате этих работ были созданы современная теория газов и конденсированных взрывчатых веществ, теория одного из важнейших явлений в области процессов горения — явления детонации — и дан способ расчета ее скорости.

Основу процесса горения составляет химическая реакция. Когда в результате реакции выделяется теплота (экзотермическая реакция), она частично тратится на нагрев реагирующих веществ. Повышение температуры приводит к сильному увеличению скорости реакции, вследствие чего в системе выделяется еще большее количество теплоты и т. д. Прогрессивный рост температуры, скорости реакции и выделения энергии воспринимается нами как взрывное протекание процесса. Это механизм так называемого теплового взрыва. Н. Н. Семенов предложил теорию теплового взрыва (самовоспламенения), им же сформулированы условия такого взрыва.

Химическая кинетика играет важную роль во многих явлениях и характеристиках процессов горения. Так, если известны кинетический закон химической реакции, энергия активации, тепловые свойства горючей смеси и условия теплоотдачи, можно вычислить температуру, при которой горючая смесь взорвется при данном давлении. Это соотношение выражается известной формулой Семенова, связывающей давление и температуру взрыва. На примерах взрыва оксида хлора, смеси водорода с хлором, а затем и многих других различных объектах подтвердилась правильность формулы, а тем самым и справедливость теории теплового взрыва.

Характерной чертой в научном творчестве Н. Н. Семенова всегда было стремление увязать научные исследования с запросами практики. Трудно переоценить его вклад в постановку и развитие работ по изучению кинетики и механизма тех реакций, в результате которых получаются продукты, важные для народного хозяйства.

Н. Н. Семенов настойчиво пропагандировал необходимость установления количественной связи между строением реагирующих веществ и их реакционной способностью с позиции химической кинетики. Под этим углом зрения написана его монография «О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности» (1958), в которой установлена прямая связь между строением реагирующих частиц и их реакционной способностью. Ученый обобщил большой материал по химическим механизмам цепных реакций с точки зрения химии свободных радикалов. При рассмотрении многочисленных типов радикальных реакций на первое место он выдвинул идею о различной реакционной способности радикалов, зависящей от их строения. Монография дала новый толчок развитию химической кинетики и получила широкую известность во всем мире.

Современная техника создает новые варианты сильных воздействий на химические системы — излучение квантовых генераторов, сильные электромагнитные поля, токи высокой и сверхвысокой частоты, ударные волны. Во всех случаях новые воздействия приводят к новым, своеобразным химическим эффектам.

Кинетика не осталась безучастной к такому важному шагу, как переход от лабораторного эксперимента к промышленному, от маленького сосуда в лаборатории к крупному реактору в промышленности. Как осуществить этот переход? Не появятся ли при этом принципиально новые качества в ходе химического процесса? В большом реакторе возникает проблема передачи теплоты, транспорта реагирующих веществ, естественного и искусственного перемешивания. Возникают серьезные инженерно-технические проблемы. Эти проблемы решает интенсивно развивающаяся область макроскопической кинетики.

Решению сложных задач теоретической химии и химической промышленности все возрастающую помощь оказывают быстродействующие электронно-счетные машины.

В последнее время взгляды химиков обращаются все больше и больше к области химических проблем в биологической науке. Отнюдь не упрощая всю удивительную картину биологических процессов, химики стремятся раскрыть их физико-химическую сущность, исходя из своего опыта и своих методов решения научных проблем.

Н. Н. Семенов большое внимание уделяет проблемам использования солнечной энергии, является председателем Научного совета по комплексной проблеме «Изыскание новых путей использования солнечной энергии» при президиуме АН СССР.

Химическая кинетика, которая сравнительно недавно была наукой, доступной лишь ограниченному кругу специалистов, приобрела ныне широкую известность.

В 1920 г. началась педагогическая деятельность Николая Николаевича Семенова. На физико-механическом факультете Ленинградского политехнического института им. М. И. Калинина он прошел путь от ассистента до профессора. Много высококвалифицированных специалистов было подготовлено с его участием.

В 1944 г. на химическом факультете Московского университета Н. Н. Семеновым была создана кафедра химической кинетики. Бессменно возглавляя эту кафедру с момента ее организации, он обеспечил подготовку для страны большого числа высококвалифицированных исследователей.

Н. Н. Семенов являлся инициатором и активным участником огромного числа научных конференций по самым разнообразным направлениям химической физики. В частности, исключительно важную роль в развитии химической кинетики в нашей стране сыграло организованное по его инициативе в 1955 г. Всесоюзное совещание по химической кинетике и реакционной способности. Немало сделано Н. Н. Семеновым для того, чтобы международные научные симпозиумы, конгрессы и конференции приобрели характер естественной формы общения ученых.

Многие научно-исследовательские институты страны были организованы при самом активном участии Н. Н. Семенова.

Многогранная научная и научно-организационная деятельность Н. Н. Семенова высоко оценена советским народом и правительством. Он является лауреатом Ленинской и Государственных премий, дважды Героем Социалистического Труда. Награжден многими орденами и медалями СССР.

В октябре 1956 г. Шведская Академия наук присудила Николаю Николаевичу Семенову Нобелевскую премию за выдающиеся исследования в области изучения механизма химических реакций. Этот факт явился неоспоримым признанием крупного вклада советской физической химии в мировую науку. Н. Н. Семенов является членом большого числа академий и научных обществ зарубежных стран и почетным доктором университетов и институтов многих стран мира.

Д. Н. Трифонов

ЧТО ТАКОЕ ХИМИЯ

Химия — одна из важнейших частей естествознания, наука, изучающая вещества и их превращения. Поскольку вещества — это самые разнообразные сочетания атомов химических элементов, то именно элементы и их соединения являются объектами исследований в химии. Превращения веществ происходят в результате химических реакций. В свою очередь, протекание подавляющего большинства химических реакций связано с изменениями во внешних электронных оболочках атомов; что касается внутренних оболочек и атомного ядра, то они каких-либо изменений не претерпевают.

Ныне в сферу действия химической науки включаются 107 химических элементов (существующие в природе или полученные путем ядерного синтеза) и несколько миллионов химических соединений. При этом каждую не-

делю ученые получают в лабораториях до 10 новых соединений. Поэтому химия оказывается такой наукой, которая постоянно увеличивает число объектов своих исследований.

Первые сведения о химических превращениях относятся к очень древним временам, когда еще не было понятия химического элемента, а вместо него господствовало учение о четырех «стихиях» — огне, воде, воздухе, земле. По-разному сочетаясь, эти «стихии» придавали окружающим человека предметам различные качества. Но в то же время такие ремесла, как выплавка металлов, стеклоделие, крашение тканей, постепенно позволяли людям накапливать новые факты и сведения. Они легли в основу первоначальной практической химии. Она еще ни в коей мере не была наукой, а лишь своеобразным сводом определенных химических приемов и рецептов.

Само происхождение слова «химия» вызывает многочисленные толкования. Здесь нет единой точки зрения. Одни ученые связывают его с названием Древнего Египта «Хем». В переводе это слово означает «черный» (возможно потому, что почвы долины Нила были черного цвета). Интересно, что «Хем» созвучно латинскому «гумус» — почва, земля. Другие исследователи берут за основу греческие слова «хюма» (литье, что наводит на мысль о процессе выплавки металла) и «химевис» (смешивание). Наконец, ищут даже связи слова «химия» с древнекитайским «ким» (золото). И наверное, загадка происхождения названия «химия» едва ли когда-нибудь будет окончательно разгадана.

Много столетий подряд господствовала алхимия. Ее, однако, неправильно рассматривать как предшественницу самостоятельной химической науки. Алхимия — это своеобразный феномен средневековой культуры. Но всевозможные химические манипуляции составляли существо деятельности алхимиков. Их цель заключалась в поисках так называемого философского камня, с помощью которого любой металл можно было бы превратить в золото. У алхимиков существовала и своя «теоретическая база»: древние представления о «стихиях», «началах», входящих в состав всех тел и превращающихся друг в друга. Разумеется, все усилия алхимиков остались бесплодными. Но поскольку в поисках «философского камня» они проводили разные химические реакции, то им удалось достичь кое-чего важного для практики. Изобрести приборы, необходимые для химических исследований: печи, реторты, колбы, аппараты для перегонки жидкостей. Приготовить некоторые важнейшие кислоты, соли и оксиды. Описать некоторые способы разложения руд и минералов. Практические навыки алхимии впоследствии оказались весьма полезными. Бесплодность приготовления философского камня все более становилась очевидной, и алхимия постепенно утрачивала свое значение. В то же время возрастала роль химических ремесел, а человеческие познания об окружающем мире росли. Постепенно создавались понятия, которые легли в основу науки химии.

Возникновение научной химии обычно связывают с именем Р. Бойля. Он помог химии осознать суть ее центрального объекта исследования: впервые попытался дать определение понятия химического элемента. Элементы, по Бойлю, составляли предел разложения вещества на составные части. Их, элементов, в природе должно быть много. Гораздо больше, чем это предписывалось учением о «четырех стихиях». И они, элементы, должны носить

материальный характер. Р. Бойль считал, что основным способом постижения истины является эксперимент.

Таким образом, в значительной степени стал осмысленным анализ природных веществ. Разлагая их на составные части, исследователи сделали много важных наблюдений, открыли несколько новых элементов и химических соединений. Химия вступила в период появления химико-аналитических методов исследования. Она стала решать одну из первых своих важнейших задач: изучать, что из чего состоит. Так в ней возникло учение о составе химических соединений. Позднее выдвигались проблемы изучения свойств и строения. По сути дела, «построение» этого классического «треугольника» — состав — строение — свойства — определило основное содержание развития химии в XVIII—XIX вв.

В конце XVIII в. в химии произошла подлинная революция. Она была связана с разработкой А. Лавуазье кислородной теории горения. В химии все больше стал утверждаться количественный подход к изучению химических процессов. Была разработана номенклатура химических соединений, ставшая для химиков интернациональным языком.

В начале XIX в. произошло выдающееся событие: Дж. Дальтон ввел понятие атомного веса. Каждый химический элемент получил теперь важнейшую количественную характеристику. Возникло и стало стремительно развиваться атомно-молекулярное учение. Оно стало основой теоретической химии, и под его влиянием совершенствовалась химия девятнадцатого столетия. Оно способствовало таким выдающимся открытиям, как периодический закон Д. И. Менделеева и теория химического строения А. М. Бутлерова. В рамках этого учения получили четкое определение понятия «атом», «молекула», «элемент», «простое вещество», «химическое соединение», «валентность». А без этих понятий современная химия просто невозможна.

В XIX в. четко сформировались два основных раздела химии — неорганическая и органическая, в последнюю четверть столетия в самостоятельную область оформилась физическая химия. Результаты химических исследований все шире начали внедряться в практику, а это повлекло за собой развитие химической технологии. В разных странах организовывались новые химические лаборатории и институты, росло число специальных химических журналов, а вместе с тем существенно ускорялся обмен химической информацией. Все это способствовало более быстрому темпу развития химии. Химия стала все больше использовать достижения других наук, главным образом физики, а это, в свою очередь, способствовало ее превращению в точную научную дисциплину, где наряду с уравнением химической реакции подобающее место заняла математическая формула. Так постепенно закладывался фундамент здания современной химии.

Как же можно в общих чертах охарактеризовать химию нашего времени? Что представляет теперь эта область человеческого знания? Каковы ее основные особенности?

Этих важных и важнейших особенностей много, но мы обрисуем лишь некоторые, те, которые более отчетливо позволяют представить лицо химии конца двадцатого столетия.

Первая особенность заключается в том, что все более размываются границы между двумя основными разделами химии — неорганической и органи-

ческой. Конечно, и та и другая сохраняют свою специфику и никогда не потеряют до конца своей индивидуальности. Но возьмите, к примеру, два обширных класса соединений — элементоорганические и координационные. Их число измеряется тысячами и растет с каждым годом. Но их нельзя однозначно отнести ни к органическим, ни к неорганическим. Органики включают в сферу своих интересов все больше химических элементов, тогда как неорганики синтезируют все большее число координационных соединений с органическими лигандами. Одни и те же физико-химические и аналитические методы с одинаковым успехом используют в своей практике и химики-неорганики и химики-органики.

Вторая особенность — дифференциация (дробление) химии на постоянно увеличивающееся число самостоятельных химических дисциплин. Это разделение идет по двум направлениям: по объектам и по методам исследования. Так, современная неорганическая химия — конгломерат многих направлений исследования отдельных химических элементов и их совокупностей. Скажем, есть химия редких элементов и редкоземельных элементов, химия радиоактивных элементов и химия платиновых металлов. Совсем недавно возникла химия инертных газов. Но привычными стали и такие понятия, как «химия азота», «химия фосфора», «химия фтора», «химия урана», — словом, химические исследования некоторых наиболее важных элементов вылились в самостоятельные подразделы неорганической химии. Завоевали «автономию» и направления, изучающие отдельные классы неорганических соединений, например химия гидридов, химия карбидов. Аналогичную картину мы видим в органической химии. Очень многие классы органических соединений изучаются самостоятельными «химиями» — белки, жиры, углеводы, ароматические соединения, предельные и непредельные углеводороды... Этот перечень можно продолжать очень долго.

Чем вызвана такая дифференциация? Тем, что накопленный объем информации очень велик, и даже самый одаренный химик ныне не может быть квалифицированным специалистом во всех, например, разделах неорганической химии.

Такая же «участь» постигла физическую химию. Еще в прошлом веке сформировались термохимия и электрохимия, коллоидная химия и учение о растворах, кинетика и учение о катализе. Потом добавились радиохимия, химия поверхностных явлений, радиационная химия... И каждая из этих дисциплин, в свою очередь, дала самостоятельные «побеги».

Широкое проникновение физической химии в неорганическую и органическую привело к появлению различных методов исследования, которые также можно рассматривать как самостоятельные химические дисциплины.

Физическую химию справедливо считают плодом тесного взаимодействия химии и физики, и ее существование наиболее рельефно оттеняет **третью особенность** современной химии — ее постоянно возврастающий контакт с другими науками. Этот процесс гибридизации наук весьма распространен в современном естествознании. Союз химии с биологией породил биохимию, роль которой в наши дни трудно переоценить. На перекрестках химии и геологии возникла геохимия, химия Земли. А сейчас уже правомерно говорить о химии Луны, Марса, Венеры. Специальные методы анализа позволяют изучать вещество, рассеянное в космическом пространстве. Потому все права гражданства приобрела космохимия. Вот еще примеры «гибридных наук»: биоорганическая и бионеорганическая химия, биогеохимия. Подобная особенность современной химии принадлежит к числу наиболее важных. История показывает, что фундаментальные открытия часто рождаются именно на стыках различных наук.

Снова обращаясь к прошлому химии, вспомним, что ее становление как науки произошло главным образом благодаря двум обстоятельствам. Во-первых, потому, что она достаточно четко осознала предмет своего исследования; во-вторых, потому, что она начала широко использовать методы химического анализа. А ведь именно анализ — в широком смысле слова — стал решающим стимулом эволюции научной химии.

Огромное значение анализа сохранилось и в современной химии, и потому ее **четвертая особенность** заключается в постоянном совершенствовании старых и разработке многих новых методов анализа: химических, физико-химических и чисто физических. Высокой чувствительности достиг спектральный анализ. Следы примесей в исследуемых материалах позволяют определять радиоактивационный анализ. В арсеналах современных химических лабораторий — методы ЭПР (электронного парамагнитного резонанса), ЯМР (ядерного магнитного резонанса), спектрофотометрии. Эти «инструменты» позволяют изучать тончайшие особенности строения молекул и механизмов протекания химических реакций.

По мере того как в химии появлялись теоретические представления, она из эмпирической области знания постепенно превращалась в точную науку. Химия наших дней покоится или — лучше сказать — развивается на прочном теоретическом фундаменте. В этом состоит ее **пятая особенность.** В развитии теоретической химии своеобразной «волшебной палочкой» стал электрон — электронные представления сразу же начали проникать в химию. Великие физические открытия конца XIX в. (рентгеновские лучи, явление радиоактивности, электрон) способствовали разработке атомной модели и теории строения атома. На ее основе была объяснена физическая причина периодического изменения свойств элементов, созданы новые представления о химической связи. Атом превратился из отвлеченного понятия в конкретный объект исследования. Появление теории строения атома и приложение к ней представлений квантовой механики произвели революцию в теоретической химии. Столь же великую, как революция в химии, произведенная Дж. Дальтоном. Возникла новая химическая дисциплина — квантовая химия, которая стала важнейшим «инструментом» для химиков-теоретиков. Существенно возросла роль теории во всех без исключениях областях химии.

Мы живем в эпоху научно-технической революции. А она — НТР — предъявляет очень высокие требования к различным веществам и материалам. Ей необходимы вещества, стойкие в самых химически агрессивных средах, и вещества, плавящиеся при температурах, близких к температуре поверхности Солнца. Материалы прочнее стали и тверже алмаза, и материалы, гораздо более эластичные, чем каучук. Нужны высококачественные полупроводники, специальные магнитные материалы, полимеры с необычными свойствами. Нужны сверхчистые вещества, практически не содержащие примесей.

Нелегкая задача — удовлетворить эти требования, и без химии здесь никак не обойтись. Отсюда вытекает ее **шестая особенность** — решение проблемы получения различных веществ и материалов с заранее заданными свойствами, важными для того или иного практического использования. Раньше ученые, получив в лаборатории новое соединение, сначала изучали его свойства. И лишь затем делали вывод о том, могут ли какие-нибудь из обнаруженных свойств найти практическое применение. Теперь вопрос ставится иначе. Сначала формулируется задача: требуется получить новое вещество (соединение, сплав и т. п.) с определенным набором потребных для практики свойств. А следующий шаг заключается в поисках и расчетах наиболее оптимальных путей получения требуемого вещества. Современная химия стала широко программировать свои цели и задачи.

Вот, пожалуй, основные особенности химической науки наших дней. К ним можно было бы добавить еще одну. То, что без химии немыслима вся современная цивилизация. Химия кормит, поит, одевает, обувает, строит, добывает полезные ископаемые, позволяет взлетать в космос и опускаться на дно океана, создавать вещества и материалы, которых не знала природа. В содружестве с другими естественными науками химия помогает все глубже познавать тайны мироздания. М. В. Ломоносов сказал когда-то: «Широко распростирает химия руки свои». В этой фразе, целиком верной и ныне, нужно только заменить слово «широко» словом «всюду».

«Душу» науки химии составляют химические реакции. Они могут протекать в самых разнообразных условиях. Одни — при комнатной температуре, другие — при слабом нагревании, наконец, третьи требуют более высоких температур. Одни реакции происходят мгновенно, со взрывом, тогда как другие в обычных условиях текут чрезвычайно медленно, но их можно ускорить с помощью катализатора. Однако в перечне современных химических дисциплин упомянуты такие, как химия высоких температур и химия низких температур. Они изучают протекание химических процессов в экстремальных условиях. С одной стороны, десятки тысяч градусов, с другой — температуры жидкого воздуха и даже близкие к абсолютному нулю. В последние десятилетия возникла химия плазмы. Здесь по сути дела предметом химического исследования стало четвертое состояние вещества. Продолжая заглядывать в список современных химических дисциплин, мы встречаем химию высоких давлений. Действительно, десятки, сотни тысяч и миллионы атмосфер для химии сравнительно недавнего прошлого были отвлеченными понятиями. Теперь же такие давления стали делом привычным. Сверхвысокие давления позволили приготовить искусственные алмазы, получить такое удивительное вещество, как металлический водород.

Рядом с обычной, классической химией возникла совершенно новая область: химия экстремальных условий. Она еще очень молода, но, несомненно, преподнесет людям много неожиданного.

Химия оперирует с различными материальными структурами. На одном «полюсе» — огромные, состоящие из многих тысяч атомов молекулы, например молекулы белка. На другом — единичные атомы химических элементов, которые к тому же имеют очень малую продолжительность жизни. Это атомы тяжелых трансурановых элементов, синтезированных искусственно. На одном «полюсе» — простейшая молекула водорода — H_2, на другом — «хитро» закрученная двойная спираль дезоксирибонуклеиновой кислоты. В этом смысле химия действительно выглядит наукой контрастов.

Стать тем, что представляет из себя химия сегодня, ей помогли другие науки. Прежде всего физика. Но иногда встречаются утверждения, что химия якобы утратила свою самобытность. Что ныне она не более чем раздел физики. Как мотивируется это утверждение? Дескать, в основе современной химии лежит квантовомеханическая (физическая) модель атома. Химическую связь между атомами можно строго объяснить только в рамках квантовомеханических представлений. Все это так, но мир химических процессов и явлений настолько сложен и многообразен, что свести попытки его объяснения к бесстрастным математическим уравнениям было бы совершенно неоправданным упрощением. Физика и далее будет помогать химии все глубже познавать и объяснять предметы ее исследования, но никогда не сможет лишить ее самостоятельности. Ведь важнейшая цель химии: добывание новых фактов и сведений о свойствах химических элементов и их соединений — может достигаться только ею самой.

ЛИТЕРАТУРА

Афанасьев В. А., Заиков Г. Е. Катализ в химических реакциях. М.: Знание, 1977.

Биографии великих химиков. Под ред. К. Хайнига. Пер. с нем. М.: Мир, 1981.

Войткевич Г. В., Федорова Н. Е. Химические элементы в солнечной системе. М.: Знание, 1973.

Дмитриев И. С. Симметрия в мире молекул. Л.: Химия, 1976.

Дмитриев И. С. Молекулы без химических связей. Л.: Химия, 1980.

Джуа М. История химии. 2-е изд. Пер. с итал. М.: Мир, 1975.

Егоров В. Е. Опыт длится 60 лет. М.: Знание, 1972.

Заиков Г. Е., Крицман В. А. Химическая кинетика (Становление и развитие). М.: Знание, 1980.

Казарян П. Е. Основные пути развития производства неорганических продуктов в СССР. М.: Знание, 1980.

Капустинская К. А., Макареня А. А. Металл из «камня надежды». М.: Атомиздат, 1975.

Крицман В. А. Роберт Бойль. Джон Дальтон. Амедео Авогадро. Создатели атомно-молекулярного учения в химии. М.: Просвещение, 1976.

Макареня А. А., Рысев Ю. В. Д. И. Менделеев. М.: Просвещение, 1977.

Манолов К. Великие химики, т. I и II. Пер. с болг. М.: Мир, 1977.

Неорганическая химия. Энциклопедия школьника. М.: Советская энциклопедия, 1975.

Овчинников К. В., Семенов И. Н, Богданов Р. В. От атома к молекуле. Л.: Химия, 1973.

Ольгин С. Опыты без взрывов. М.: Химия, 1978.

Петрянов И. В. Беседа о самом необыкновенном мире вещества. М.: Педагогика, 1976.

Популярная библиотека химических элементов. Кн. 1 и 2. Редакторы — составители Станцо В. В. и Черненко М. Б. М.: Наука, 1982.

Семенов Н. Н., Петрянов И. Н. Неведомое на вашу долю. М.: Педагогика, 1974.

Соколов Б. К. Газы особой чистоты. М.: Знание, 1981.

Трифонов Д. Н. Цена истины. Рассказ о редкоземельных элементах. М.: Педагогика, 1977.

Трифонов Д. Н., Трифонов В. Д. Как были открыты химические элементы. М.: Просвещение, 1980.

Фиалков Ю. А. Необычные свойства обычных растворов. М.: Педагогика, 1978.

Юдин А. М., Сучков В. Н. Химия в быту. М.: Химия, 1976.

Энциклопедический словарь юного химика. Под ред. М. А. Прокофьева. М.: Педагогика, 1982.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Виктор Абрамович Крицман

КНИГА ДЛЯ ЧТЕНИЯ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *О. П. Федорович*. Художник *Е. Суматохин*. Художественный редактор *Л. Г. Бакушева*. Технический редактор *И. В. Квасницкая*. Корректоры *Р. Б. Штутман, Н. И. Котельникова*

ИБ № 7150

Сдано в набор 21.05.82. Подписано в печать 18.10.82. 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 1. Гарнитура литер. Печать высокая. Усл. печ. л. 20+форз. 0,25. Усл. кр.-оттиск. 21,63. Уч.-изд. л. 21,43+форз. 0,34. Тираж 357 000 экз. Заказ 1213. Цена 70 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

